

THÈSE

Pour l'obtention du grade de :

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE

Spécialité : Sciences du bois et des fibres

Présentée et soutenue publiquement le 15 décembre 2017 par :

Lucélia ALVES DE MACEDO

Titre :

Torréfaction de biomasse lignocellulosique : effet catalytique du potassium sur les espèces condensables

Jury

Mme Patricia ARLABOSSE	Professeur, IMT Mines Albi	Rapporteur
M. Carlos VACA GARCIA	Professeur d'Université	Rapporteur
M. Mathieu PETRISSANS	Professeur, Université de Lorraine	Directeur de thèse
M. Patrick ROUSSET	Chercheur CIRAD, HDR	Co-directeur de thèse
M. Jean-Michel COMMANDRE	Chercheur CIRAD	Examineur
Mme Sylvie VALIN	Chercheur CEA	Examineur

Ecole doctorale :

Sciences et Ingénierie *Ressources Procédés Produits Environnement* (RP2E)

Laboratoire d'études et de recherche sur le matériau bois (LERMAB)

Remerciements

Ecrire un mémoire de thèse est une expérience ardue mais aussi enrichissante. L'écrire dans une langue qui n'est pas la sienne rajoute un peu plus d'émotion... Il est donc temps de remercier les gens qui m'ont permis d'y arriver.

Je tiens donc à remercier mon directeur de thèse, Mathieu Petrissans, d'avoir accepté de diriger ce travail. Merci de m'avoir fait confiance.

Aux membres du jury, je vous remercie de l'attention que vous avez porté à la lecture de mon manuscrit, les suggestions et toutes les questions posées lors de la soutenance.

Patrick, merci de m'avoir motivée autant à faire ce doctorat ! ça a vraiment été une expérience magnifique. Merci pour ton aide et tes suggestions, même à distance.

Jean-Michel, merci beaucoup de m'avoir proposé ce sujet de thèse, d'avoir accepté d'être mon encadrant et surtout d'avoir toujours été présent. J'ai beaucoup apprécié nos discussions, surtout à la droite finale... Merci encore pour la relecture du mémoire et toutes tes suggestions. Enfin, un grand merci pour ton soutien tout au long de ce doctorat, et en spécial, les derniers mois de thèse !

A toute l'équipe du Cirad, en spécial les collègues de l'unité BioWooEb, merci d'avoir été disponibles à m'aider beaucoup de fois. En particulier, j'aimerais remercier Jérémy, pour ta patience et ta disponibilité de répondre mes questions. Anthony, je te remercie également de m'avoir aidé plusieurs fois et pour les moments agréables tout au long de ces trois ans.

A mes collègues du LPF, un grand merci de m'avoir encouragé à faire ce doctorat.

A tous les collègues doctorants (Gwendal, Miguel, Luke et sa chérie Florine, Huynh, Maria, Linda, Adrien, Nan, Brice, Aristide, Kim, Simon et autres...) merci pour les échanges, pour votre aide et pour la superbe ambiance au bureau ! Sachez que je regrette beaucoup de ne pas avoir passé plus de temps avec vous !

A toute ma famille, en spécial, mes parents, mes sœurs et mon frère, merci beaucoup de m'avoir soutenu tout au long de ma vie et d'avoir supporté mon absence ces trois années ! (Yamara...)

A toi Raphaël, compagnon d'amour, de vie et de rêves, merci pour me soutenir autant ... merci de m'écouter et de me laisser râler à chaque petit problème ... Tu ne t'imagines pas à quel point tu as été important pour la réussite de cette thèse.

RESUME

Torréfaction de biomasse lignocellulosique : effet catalytique du potassium sur les espèces condensables

La valorisation chimique des espèces condensables issues de la torréfaction de biomasse ainsi que l'utilisation d'un gaz vecteur à faible coût, tels que les gaz de combustion, peuvent constituer des étapes importantes pour le développement du procédé de torréfaction à l'échelle industrielle. Les rendements des espèces condensables varient selon la composition de la biomasse, notamment par la présence de certains minéraux, et varient aussi en fonction de conditions opératoires telles que le gaz vecteur utilisé. Afin d'étudier l'effet du potassium sur la perte de masse de la biomasse et sur le rendement des espèces condensables, trois biomasses déminéralisées ont été imprégnées avec différentes concentrations de K_2CO_3 puis torréfiées à 275°C jusqu'à l'obtention d'une perte de masse cible (25 ou 30%). La torréfaction a été effectuée à la fois dans un instrument d'analyse thermogravimétrique (ATG) et dans un réacteur à l'échelle laboratoire sous azote et en présence de gaz de combustion. Des analyses ATG des biopolymères (cellulose, xylane et lignine) bruts et imprégnés avec du K ont été réalisées pour faciliter l'interprétation des résultats. La perte de masse augmente lorsque la teneur en K des biomasses augmente et, par conséquent, des temps de séjour plus courts sont suffisants pour obtenir la perte de masse cible. Cela semble être principalement le résultat du décalage de la décomposition de la cellulose vers des températures plus faibles. Les vitesses de réaction maximales sont bien plus élevées en présence de gaz de combustion car la biomasse subit des réactions d'oxydation en plus de la décomposition classique. Quelle que soit l'atmosphère, K inhibe la production d'anhydrosaccharides (levoglucosan, LAC et DGP) et de furanes (à l'exception du 2-furanmethanol). En parallèle, une augmentation substantielle du rendement en acétol est constatée. La rupture du cycle pyranose de la cellulose qui entraîne la formation des produits légers est favorisée en présence de K au détriment de la dépolymérisation qui produit du levoglucosan. Le K favorise la production de 2-furanmethanol, syringol et guaiacol surtout en présence de gaz de combustion. En revanche, la production de vanilline et de syringaldéhyde est défavorisée en présence de K tandis qu'elle est fortement favorisée en présence de gaz de combustion quand la biomasse est libre de K. L'effet du K sur les rendements des espèces condensables lors de la torréfaction de la biomasse est démontré quelle que soit la nature de l'atmosphère. De plus, dans les conditions testées, l'oxygène présent dans l'atmosphère intensifie, dans une mesure plus ou moins grande, la tendance imposée par le K.

Mots-clefs : biomasse, torréfaction, potassium, espèces condensables, ATG, composés à haute valeur ajoutée.

ABSTRACT

Torrefaction of lignocellulosic biomass: catalytic effect of potassium on the condensable species

The chemical valorization of condensable species from biomass torrefaction as well as the use of a low-cost carrier gas such as flue gas may be important steps for industrial-scale implementation of torrefaction. The condensable species yield varies according to the biomass composition, in particular by the presence of certain minerals, and also changes according to the operating conditions such as the gas atmosphere. In this context, to investigate the effect of potassium on mass loss of biomass during torrefaction and in the yield of condensable species, three demineralized biomasses were impregnated with different concentrations of K_2CO_3 and then torrefied at 275°C up to a target mass loss (25 or 30%). Torrefaction was carried out in both a thermogravimetric analysis (TGA) instrument and a laboratory fixed-bed reactor under nitrogen and flue gas atmospheres. TGA of raw and K-impregnated biopolymers (cellulose, xylan and lignin) were performed to facilitate interpretation of the results. When K content increased in the biomass, shorter torrefaction times were sufficient to obtain the targeted mass loss. This behavior seems to be a result of shifting the cellulose decomposition to lower temperatures. The maximum reaction rates are much higher under flue gas because the biomass undergoes oxidation reactions in addition to the ordinary decomposition. Regardless of the gas atmosphere employed, K inhibits the production of anhydrosugars (levoglucosan, LAC and DGP) and furans (except 2-furanmethanol). This suppression is accompanied by a substantial increase in acetol yield. The cleavage of pyranose rings in cellulose which results in the formation of low molecular weight compounds is favored in the presence of K to the detriment of the depolymerization which delivers levoglucosan. K promotes the production of 2-furanmethanol, syringol and guaiacol especially under flue gas atmosphere. However, the yields of vanillin and syringaldehyde decreased in the presence of K whereas they are strongly favored under flue gas atmosphere when the biomass does not contain K. The effect of K on the yields of condensable species from biomass torrefaction is demonstrated whatever the gas atmosphere. Moreover, under the conditions tested, the oxygen present in the atmosphere intensifies, to a greater or lesser extent, the tendency imposed by the K.

Keywords: biomass, torrefaction, condensable species, potassium, TGA, value added chemicals

Table des matières

Liste des figures	x
Liste des tableaux	xiv
Nomenclature	xvii
Introduction	23
Références bibliographiques.....	27
Chapitre I Dégradation thermique de la biomasse	33
I.1 Définition de biomasse et généralités	33
I.2 Composition de la biomasse lignocellulosique	34
I.2.1 Cellulose.....	35
I.2.2 Hémicelluloses	36
I.2.3 Lignine	38
I.3 Décomposition thermique de la biomasse	40
I.3.1 Décomposition thermique de la cellulose	41
I.3.2 Dégradation thermique des hémicelluloses.....	45
I.3.3 Dégradation thermique de la lignine	47
I.4 Influence des éléments inorganiques lors de la dégradation de la biomasse.....	48
I.5 Synthèse.....	54
Références bibliographiques.....	55
Chapitre II Torréfaction de la biomasse	63
II.1 Définition et généralités.....	63
II.2 Le procédé de torréfaction et les produits formés	63
II.3 Torréfaction de la biomasse sous atmosphère non-inerte.....	68
II.4 Dégradation thermique de la biomasse lors de la torréfaction en atmosphère oxydante.....	71
II.5 Synthèse et conclusion.....	73
Références bibliographiques.....	74
Chapitre III Matériaux et méthode expérimentale	81
III.1 Biomasses étudiées	81

III.2	Préparation des biomasses	83
III.2.1	Broyage	83
III.2.2	Déminéralisation et imprégnation	83
III.3	Caractérisation de la biomasse et des produits de torréfaction.....	85
III.3.1	Teneur en cendres et analyse élémentaire	85
III.3.2	Dosage des biopolymères.....	85
III.3.3	Dosage des minéraux	88
III.4	Choix des paramètres opératoires des analyses thermogravimétriques et des essais de torréfaction à l'échelle laboratoire.....	90
III.5	Analyse thermogravimétrique (ATG)	91
III.6	Essais de torréfaction à l'échelle laboratoire	92
III.6.1	Réacteur de torréfaction à l'échelle laboratoire	92
III.6.2	Protocole expérimental.....	93
III.7	Bilan matière.....	96
III.8	Analyse GC-MS	97
III.8.1	Préparation et injection des espèces condensables.....	98
III.8.2	Identification et quantification des composés	99
III.9	Conclusion.....	100
	Références bibliographiques.....	101
Chapitre IV	Effet du potassium sur la dégradation thermique	105
IV.1	Effet du K sur la dégradation thermique des biomasses et des biopolymères sous atmosphère inerte.....	105
IV.2	Effet du K sur la dégradation thermique des biomasses et des biopolymères en présence de gaz de combustion	109
IV.3	Conclusion.....	116
	Références bibliographiques.....	118
Chapitre V	Effet du potassium sur les produits de torréfaction	123
V.1	Bilan massique des expériences de torréfaction sous atmosphère inerte	123

V.2	Bilan massique des expériences de torréfaction en présence de gaz de combustion	128
V.3	Effet du potassium sur les espèces condensables sous azote.....	132
V.4	Effet du potassium sur les espèces condensables en présence de gaz de combustion	139
V.5	Synthèse.....	145
	Références bibliographiques.....	149
	Conclusion générale et perspectives.....	155
	Annexes.....	161

Liste des figures

Figure I.1. Structure moléculaire de la cellulose. AGU = D-anhydroglucopyranose; DP = degré de polymérisation (nombre motifs glucopyranoses). [13].....	35
Figure I.2. Structure supramoléculaire de la cellulose.[16] ¹	36
Figure I.3. Structure chimique partielle du xylane (O-Acetyl-4-O-methylglucurono-xylane) et du galactoglucomannane. Unités de sucre en a : β -D-xylopyranoses (Xylp) et acide 4-O-methyl- α -D-glucuronique (Me-GlupU). En b : β -D-glucopyranose (Glup), β -D-mannopyranose (Manp) et α -D-galactopyranose (Galp). [14].	38
Figure I.4. Structure de la lignine avec différentes liaisons entre les unités de phenylpropane. G : unité guaïacyle; S : unité syringyle, adapté de Shen <i>et al.</i> [20].	39
Figure I.5. Courbes ATG et DTG de biopolymères sous atmosphère d'argon [24].	40
Figure I.6. Modèle Broido-Shafizadeh pour la pyrolyse de la cellulose proposée par Bradbury <i>et al.</i> [35]	41
Figure I.7. Mécanisme de pyrolyse de la cellulose pure (sans catalyseurs). Adapté de Yang <i>et al.</i> [36].	42
Figure I.8. Schéma de réactions primaires des hémicelluloses proposé par Patwardhan <i>et al.</i> [44].	46
Figure I.9. Mécanisme conceptuel de la pyrolyse de la biomasse en présence ou en absence de K et Ca [36].	52
Figure II.1. Exemple de courbes TG et DTG d'une pyrolyse inerte (a) et oxydante (b) [46]. .	71
Figure II.2. Pyrolyse oxydante des particules d'un combustible solide [48].	72
Figure III.1. Schéma de la méthode de déminéralisation employée pour les biomasses.	83
Figure III.2. Schéma de la méthode d'imprégnation employée pour les biomasses.	84
Figure III.3. Schéma de la méthode séquentielle de Van Soest pour la détermination des constituants pariétaux. ¹ composée d'eau distillée, de laurylsulfate de sodium, d'EDTA, de borate de sodium, d'hydrogénophosphate de sodium et de triéthylène glycolde. ² composée d'acide sulfurique –1 mol/L– et de CTAB).	87
Figure III.4. Teneur en cellulose, hémicelluloses, lignine et extractibles des biomasses brutes et déminéralisées. ¹ Matières extractibles et solubles dans un détergent neutre.	88
Figure III.5. Teneur en K dans les différents échantillons de biomasse déminéralisés, bruts et imprégnés avec du K ₂ CO ₃	89
Figure III.6. Schéma de l'analyseur thermogravimétrique (a) et profil thermique appliqué (b).	91

Figure III.7. Schéma du réacteur de torréfaction à l'échelle laboratoire	93
Figure III.8. Profil de température employé lors des expériences de torréfaction.	94
Figure III.9. Profil de température temporel à 275°C sur le réacteur de torréfaction à l'échelle laboratoire.....	95
Figure III.10. GC-MS.....	98
Figure IV.1. Courbes TG et DTG à 275°C de l'eucalyptus (brut, déminéralisé et imprégné avec du K_2CO_3) sous azote.....	106
Figure IV.2. Courbes TG et DTG à 275°C de l'amapaï (brut, déminéralisé et imprégné avec du K_2CO_3) sous azote.....	106
Figure IV.3. Courbes TG et DTG à 275°C du miscanthus (brut, déminéralisé et imprégné avec du K_2CO_3) sous azote.....	107
Figure IV.4. Courbes TG et DTG à 275°C de la cellulose, de la lignine et du xylane, brutes et imprégnées avec du K_2CO_3 sous azote.....	108
Figure IV.5. Courbes TG et DTG à 275°C de l'eucalyptus (brut, déminéralisé et imprégné avec du K_2CO_3) en présence de gaz de combustion. Les échantillons sont listés dans la légende par ordre croissant de teneur en K.	110
Figure IV.6. Courbes TG et DTG à 275°C de l'amapaï (brut, déminéralisé et imprégné avec du K_2CO_3) en présence de gaz de combustion. Les échantillons sont listés dans la légende par ordre croissant de teneur en K.....	110
Figure IV.7. Courbes TG et DTG à 275°C du miscanthus (brut, déminéralisé et imprégné avec du K_2CO_3) en présence de gaz de combustion. Les échantillons sont listés dans la légende par ordre croissant de teneur en K.....	111
Figure IV.8. Comparaison entre les rendements en solide des biomasses après 50min de palier à 275°C en ATG, sous azote et en présence de gaz de combustion. Les barres d'erreur représentent les valeurs minimale et maximale des essais de répétabilité.	112
Figure IV.9. Comparaison entre le temps requis pour atteindre une perte de masse cible (25% ou 30%) à 275°C en ATG, sous azote et en présence de gaz de combustion.	112
Figure IV.10. Courbes TG et DTG à 275°C de la cellulose, de la lignine et du xylane, brutes et imprégnées avec du K_2CO_3 en présence de gaz de combustion.	114
Figure IV.11. Comparaison entre les rendements en solide pour les biopolymères bruts et imprégnés après 50min de palier à 275°C en ATG, sous azote et en présence de gaz de combustion. Les barres d'erreur représentent les valeurs minimale et maximale des essais de répétabilité.....	115

Figure V.1. Bilan massique (% m/m) des expériences de torréfaction de l'eucalyptus, amapaí et miscanthus sous azote à 275°C. Les barres d'erreur représentent les valeurs minimale et maximale des deux essais de répétabilité. Dém. = déminéralisé.	123
Figure V.2. Rendements en CO et CO ₂ des essais de torréfaction sur le réacteur de torréfaction à l'échelle laboratoire sous azote. Les barres d'erreur représentent les valeurs minimale et maximale des deux essais de répétabilité.	125
Figure V.3. Évolution du rendement en CO et CO ₂ au cours des essais de torréfaction à l'échelle laboratoire sous azote.	126
Figure V.4. Bilan massique (% m/m) des expériences de torréfaction de l'amapaí et miscanthus à 275°C en présence de gaz de combustion et sous azote. Les barres d'erreur représentent les valeurs minimale et maximale des deux essais de répétabilité. Dém. = déminéralisé.	128
Figure V.5. Comparaison des rendements en CO et CO ₂ des essais de torréfaction sur le réacteur de torréfaction à l'échelle laboratoire en présence de gaz de combustion vs azote. Les barres d'erreur représentent les valeurs minimale et maximale des deux essais de répétabilité.	131
Figure V.6. Comparaison de l'évolution du rendement en CO et CO ₂ lors des essais de torréfaction à l'échelle laboratoire en présence de gaz de combustion et sous azote.	131
Figure V.7. Rendements des espèces condensables formées par la dégradation de la cellulose et/ou des hémicelluloses en fonction de la teneur en K de l'eucalyptus, de l'amapaí et du miscanthus lors des expériences de torréfaction menées sous azote. Les barres d'erreur représentent les valeurs minimale et maximale des deux essais de répétabilité. ¹ H-1-hydroxy-(1R)-3,6-dioxabicyclo [3.2.1] octan-2-one. ² 1,4: 3,6-dianhydro- α -d-glucopyranose.	132
Figure V.8. Exemples de produits formés par rupture du cycle pyranose de la cellulose en présence de minéraux (K, Ca) [5].	134
Figure V.9. Rendements des espèces condensables formées par dégradation de la lignine en fonction de la teneur en K de l'eucalyptus, de l'amapaí et du miscanthus lors des expériences de torréfaction menées sous azote. Les barres d'erreur représentent les valeurs minimale et maximale des deux essais de répétabilité.	137
Figure V.10. Rendements des espèces condensables formées par dégradation de la cellulose et/ou des hémicelluloses en fonction de la teneur en K de l'amapaí lors des expériences de torréfaction menées en présence de gaz de combustion et sous azote. Les barres d'erreur représentent les valeurs minimale et maximale des deux essais de répétabilité. ¹ H-1-hydroxy-(1R)-3,6-dioxabicyclo [3.2.1] octan-2-one. ² 1,4: 3,6-dianhydro- α -d-glucopyranose.	140

Figure V.11. Rendements des espèces condensables formées par dégradation de la cellulose et/ou des hémicelluloses en fonction de la teneur en K du miscanthus lors des expériences de torréfaction menées en présence de gaz de combustion et sous azote. Les barres d'erreur représentent les valeurs minimale et maximale des deux essais de répétabilité. ¹ 1-hydroxy-(1R)-3,6-dioxabicyclo [3.2.1] octan-2-one. ² 1,4: 3,6-dianhydro- α -d-glucopyranose.	141
Figure V.12. Rendements des espèces condensables formées par dégradation de la lignine en fonction de la teneur en K de l'amapáí lors des expériences de torréfaction menées en présence de gaz de combustion et sous azote. Les barres d'erreur représentent les valeurs minimale et maximale des deux essais de répétabilité.	143
Figure V.13. Rendements des espèces condensables formées par dégradation de la lignine en fonction de la teneur en K de du miscanthus lors des expériences de torréfaction menées en présence de gaz de combustion et sous azote. Les barres d'erreur représentent les valeurs minimale et maximale des deux essais de répétabilité.	144

Liste des tableaux

Tableau I.1. Classification de la biomasse comme matière première [2].....	33
Tableau I.2. Teneur des principaux constituants de différentes biomasses lignocellulosiques [9,11]	35
Tableau I.3. Différents événements et réactions qui se produisent lors de la pyrolyse de la cellulose [38]......	43
Tableau I.4 Composés issus de la pyrolyse de la cellulose identifiés par Wang <i>et al.</i> [39].....	43
Tableau II-1. Événements se déroulant lors de la décomposition de la biomasse en-dessous de 300°C.....	64
Tableau II-2. Améliorations des caractéristiques de la biomasse lors de la torréfaction.	65
Tableau II-3. Espèces condensables majeures formées lors de la torréfaction de la biomasse lignocellulosique et le biopolymère lié à sa formation ¹ selon différentes études [32–37].....	68
Tableau III.1. Biomasses et biopolymères sélectionnés pour l'étude.	82
Tableau III.2. Teneur en cendres et composition chimique élémentaire des biomasses brutes, déminéralisées et imprégnées.	85
Tableau III.3. Teneur en K, Na, P and Ca pour les biomasses brutes, déminéralisées et imprégnées mesurée par ICP-AES. *DL : limite de détection.	89
Tableau III.4. Temps de séjour total (min) des expériences de torréfaction pour l'obtention de la perte de masse cible ¹	94
Tableau III.5. Rendement en solide du miscanthus après torréfaction sur le réacteur à l'échelle laboratoire pendant 45min à 300°C.....	95
Tableau III.6. Spécifications de la GC-MS et paramètres des méthodes d'injection	98
Tableau V.1. Bilan massique (% m/m) des expériences de torréfaction de l'eucalyptus, amapaï et miscanthus sous azote à 275°C.	124
Tableau V.2. Bilan massique (% m/m) des expériences de torréfaction de l'amapaï et miscanthus en présence de gaz de combustion à 275°C.	129
Tableau 0.1. Rendement (mg/g biomasse) des espèces condensables majeures pour les essais de torréfaction de l'eucalyptus (déminéralisé et imprégné) à l'échelle laboratoire sous azote.	162
Tableau 0.2. Rendement (mg/g biomasse) des espèces condensables majeures pour les essais de torréfaction de l'amapaï (déminéralisé et imprégné) à l'échelle laboratoire sous azote. ...	163

Tableau 0.3. Rendement (mg/g biomasse) des espèces condensables majeures pour les essais de torréfaction du miscanthus (déminéralisé et imprégné) à l'échelle laboratoire sous azote.	164
Tableau 0.4. Rendement (mg/g biomasse) des espèces condensables majeures pour les essais de torréfaction de l'amapaí (déminéralisé et imprégné) à l'échelle laboratoire en présence de gaz de combustion.	165
Tableau 0.5. Rendement (mg/g biomasse) des espèces condensables majeures pour les essais de torréfaction du miscanthus (déminéralisé et imprégné) à l'échelle laboratoire en présence de gaz de combustion.	166

Nomenclature

Sigles et abréviations

ADF	<i>Acid Detergent Fiber</i>
ADL	<i>Acid Detergent Lignin</i>
AGU	D-anhydroglucopyranose
ATG	Analyse thermogravimétrique
DGP	1,4:3,6-dianhydro- α -D-glucopyranose
DP	Degré de polymérisation
DTG	<i>Derivative thermogravimetric</i>
GC-MS	Chromatographie Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse
ICP-AES	Spectrométrie d'émission atomique couplée à un plasma inductif
K ₂ CO ₃	Carbonate de potassium
KCl	Chlorure de potassium
LAC	1-hydroxy-(1R)-3,6-dioxabicyclo[3.2.1]octan-2-one.
Micro-GC	Micro chromatographie en phase gazeuse
NDF	<i>Neutral Detergent Fiber</i>
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
PCI	Pouvoir calorifique inférieur (MJ/kg)
Ratio H/C	Ratio hydrogène/carbone
Ratio O/C	Ratio oxygène/carbone
Unité G	Unité guaïacyle
Unité H	Unité p-hydroxyphényle
Unité S	Unité syringyle

Avant-propos

Cette thèse a été menée au sein de l'Unité BioWooEb (Biomasse, Bois, Energie, Bio-produits) du Cirad (Centre de Coopération Internationale en Recherche Agronomique pour le Développement) avec l'encadrement des Messieurs Jean-Michel Commandré et Patrick Rousset, chercheurs du Cirad, et sous la direction de Monsieur Mathieu Pétrissans, professeur à l'université de Lorraine (Laboratoire d'études et de recherche sur le matériau bois-LERMAB).

L'idée de réalisation de cette thèse est née en 2013, lors de la clôture d'une longue coopération scientifique entre le Cirad (représenté par Monsieur Patrick Rousset) et le Laboratoire de Produits Forestiers (LPF) du Service Forestier Brésilien, où j'ai débuté dans la recherche et où je travaille jusqu'à présent. Au LPF, avec le soutien des chercheurs et collègues et l'enthousiasme de Patrick Rousset pour la torréfaction de biomasse, j'ai décidé d'accepter le défi de « dribbler » mon esprit d'ingénieur forestier, plutôt incliné à la gestion forestière durable et l'écologie, et de le façonner vers la valorisation énergétique de biomasse forestière résiduelle, ce qui contribue également à la conservation de la forêt. Cette thèse représente donc l'aboutissement du soutien et des encouragements de plusieurs personnes et est un pas de plus vers le domaine de l'énergie.

Le travail présenté représente un avancement sur les connaissances qui pourront servir de base aux futures recherches sur la valorisation chimique des espèces condensables issues de la torréfaction de biomasse. Cela peut constituer une étape importante pour l'industrialisation de la torréfaction et la valorisation de la biomasse lignocellulosique.

Les travaux de cette thèse de doctorat ont été financés :

- Par le Conseil National Brésilien pour le développement scientifique et technologique — CNPq, dans le cadre du programme brésilien *Sciences sans frontières* (bourse 248443/2013-5) ;
- Par le Service Forestier Brésilien – SFB, Laboratoire de Produits Forestiers – LPF ;
- Par le Centre de Coopération Internationale en Recherche Agronomique pour le Développement – CIRAD.

Introduction

Contexte et enjeux

Objectif et démarche

Plan du mémoire de thèse

Introduction

Contexte et enjeux

L'utilisation de sources d'énergies renouvelables est de plus en plus nécessaire pour faire face aux impacts du réchauffement climatique [1]. Parmi ces sources, la biomasse est considérée comme un combustible neutre en carbone car le dioxyde de carbone libéré lors de sa combustion intègre un cycle vertueux de la photosynthèse des plantes [2]. La biomasse lignocellulosique est une des sources d'énergie renouvelable les plus utilisées dans le monde, et qui présente l'avantage de pouvoir être transformée en énergie électrique/thermique, en carburants et en matière première chimique, notamment par conversion thermochimique (combustion, gazéification et pyrolyse) et biochimique (fermentation et méthanisation) [3].

En Europe, les cultures énergétiques potentielles comprennent les cultures ligneuses, les herbes/plantes herbacées, les plantes sucrières et les amylacées, ainsi que les oléagineux [1]. Au Brésil, à l'instar d'autres pays dans le monde, il y a une large disponibilité de biomasses à faibles coûts, y compris la biomasse forestière résiduelle (résidus de coupe et d'entretien des forêts, des scieries) et les résidus agricoles (notamment la bagasse de canne à sucre), qui représentent un énorme potentiel pour la valorisation énergétique.

Malgré ce potentiel, la biomasse est pénalisée par une teneur en humidité importante, un faible pouvoir calorifique, une nature hygroscopique et une faible densité apparente qui peut se traduire par une efficacité de conversion faible ainsi que par les difficultés de collecte, de broyage, de stockage et de transport [4]. La biomasse doit donc être prétraitée afin d'être utilisée efficacement comme combustible en procédés de conversion énergétique telle que la gazéification et la combustion.

La torréfaction est un procédé généralement opéré entre 200 et 300°C. Elle est souvent qualifiée de pyrolyse douce car la pyrolyse se déroule généralement à des températures supérieures à 400°C, habituellement en absence d'oxygène et à pression atmosphérique. Ce procédé permet de diminuer l'hygroscopicité, d'augmenter le contenu énergétique et la broyabilité de la biomasse [5]. La torréfaction, considérée comme une méthode de prétraitement de la biomasse, a été étudiée pour des applications en gazéification [6–9] et en combustion [10–12]. Dans un procédé de torréfaction classique, le produit solide représente généralement entre 90 et 70% de la masse initiale sèche de la biomasse ; la masse perdue est dégagée sous forme de gaz condensables et non condensables [13] encore sous-exploités.

Des études récentes ont suggéré que les gaz condensables pourraient être potentiellement utilisés comme précurseurs biosourcés de produits chimiques [14,15] et devraient être pris en considération pour améliorer la viabilité économique des installations de torréfaction. Des efforts ont été menés pour identifier et quantifier les espèces condensables produites lors de la torréfaction de biomasse. Ainsi plus de 85 produits condensables ont été identifiés, dont la formation est fortement influencée par le niveau de température [15].

Au cours de la dégradation thermique, la matière minérale peut affecter le comportement des composants de la biomasse, en modifiant la distribution et la spéciation chimique des produits de pyrolyse. La teneur massique en matière minérale de la biomasse brute peut varier de moins de 1% à plus de 25%, constituée principalement d'Al, de Ca, de Fe, de K, de Mg, de Na et de Si, avec des quantités mineures de S, de P, de Cl et de Mn [16]. Parmi les métaux présents dans la biomasse, le potassium semble avoir la plus grande influence sur les mécanismes de dégradation thermique [17]. Généralement sa teneur dans la biomasse est beaucoup plus élevée que les autres métaux alcalins [18]. L'influence des métaux alcalins sur la pyrolyse de la biomasse ($>400^{\circ}\text{C}$) a été largement étudiée et le rôle catalytique du potassium dans la formation de charbon au détriment du rendement en condensables a été publié [19–21]. Contrairement à ce qui se produit sous les températures de pyrolyse ($>400^{\circ}\text{C}$), la perte de masse augmente proportionnellement à l'addition de potassium lors de la torréfaction ($200\text{--}300^{\circ}\text{C}$), ce qui pourrait permettre l'utilisation de temps de résidence plus courts ou de températures plus basses pour obtenir le rendement solide cible [22,23]. En revanche, l'effet de l'addition de potassium sur la composition et le rendement des espèces condensables issues du procédé de torréfaction, n'a à ce jour pas été analysé.

Au-delà de favoriser la formation de solide lors de la pyrolyse ($>400^{\circ}\text{C}$), le potassium favorise la formation de gaz permanents au détriment des condensables, réduisant notamment la formation de levoglucosan et conduisant à la formation de composés légers [24]. D'un autre côté, des études montrent que le potassium peut stimuler la formation de certaines espèces chimiques dérivées de la lignine lors de la pyrolyse [25,26]. Certains de ces composés pyrolytiques, tels que le guaiacol et le syringol, sont reconnus comme des produits à haute valeur ajoutée.

Par conséquent, la compréhension de l'effet catalytique du potassium lors de la torréfaction de biomasse peut constituer une étape importante vers la valorisation chimique des condensables dans les futures installations de torréfaction, dont le solide torréfié est le produit principal.

Bien que la valorisation conjointe du solide torréfié et des gaz condensables soit un moyen de promouvoir cette technologie, le procédé classique mené en absence d'oxygène, entraîne des coûts opératoires par l'utilisation de gaz inertes, ce qui peut rendre plus difficile l'implantation d'unités industrielles de torréfaction. Plusieurs études de torréfaction ont ainsi été menées sous différentes atmosphères, y compris de gaz de combustion [27–39]. Dans ce contexte, le potentiel d'intégration de centrales thermiques à biomasse avec des unités de torréfaction est de plus en plus envisagé pour apporter la chaleur nécessaire au procédé [40].

Les gaz de combustion de la biomasse sont composés majoritairement d'azote, de dioxyde de carbone, d'une teneur en oxygène très variable (jusqu'à 15%), de vapeur d'eau et de traces de monoxyde de carbone et d'hydrogène. La présence d'oxygène dans le gaz étant considéré comme un problème potentiel, a stimulé plusieurs études sur l'effet de l'oxygène sur la qualité du solide torréfié [27–31,33–35,37,39,41–43]. Ces études montrent que la présence d'une quantité limitée d'oxygène réduit faiblement le rendement en solide, en augmentant légèrement le rendement en liquide et gaz. En conséquence, les auteurs considèrent viable l'utilisation d'un gaz vecteur ayant une quantité limitée d'oxygène (notamment entre 3 et 6%) pour la torréfaction de la biomasse.

Compte tenu de ce contexte de substitution de gaz inertes par des gaz vecteurs alternatifs, l'effet du potassium sur la spéciation chimique des condensables de la torréfaction sera analysé en atmosphère inerte, et en atmosphère simulant les gaz de combustion.

Objectif et démarche

Cette étude se propose d'analyser l'influence de la présence de potassium sur la dégradation thermique de la biomasse lignocellulosique et sur la composition et rendement des espèces condensables issues du procédé de torréfaction. Cette influence sera analysée lors de la torréfaction classique, sous atmosphère inerte, et en présence de gaz de combustion.

Pour atteindre ces objectifs, différentes biomasses ont été déminéralisées et ensuite imprégnées avec des concentrations différentes de carbonate de potassium (K_2CO_3). Ces biomasses ont été soumises à analyse thermogravimétrique (ATG) et à une torréfaction à 275°C dans un réacteur à l'échelle laboratoire jusqu'à l'obtention d'une perte de masse cible. Les condensables issus du procédé ont été caractérisés par Chromatographie Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse (GC-MS). L'ATG a aussi été réalisée pour les biopolymères purs (cellulose, xylane et lignine) et imprégnés avec du K_2CO_3 afin de mieux comprendre le rôle du potassium lors de la dégradation thermique. Cette démarche a été effectuée dans un

premier temps en atmosphère inerte et ensuite avec un mélange synthétique simplifié simulant les gaz de combustion.

Plan du mémoire de thèse

Ce mémoire rapporte le travail mené en cinq parties :

Dans le **chapitre I**, après avoir rappelé brièvement la définition de la biomasse et sa constitution chimique, ce chapitre s'intéressera à la dégradation thermique de la biomasse et de ses principaux constituants (cellulose, hémicelluloses et lignine). Ensuite, l'accent sera porté sur l'effet de la présence du potassium lors de la dégradation thermique de ces constituants et sur les produits obtenus.

Le **chapitre II** est consacré à la description de la torréfaction de la biomasse et les produits issus du procédé. L'utilisation de gaz vecteurs alternatifs et son influence sur les produits y sont aussi présentées.

Le **chapitre III** présente la partie expérimentale du travail. Les biomasses utilisées sont d'abord exposées. Ensuite les méthodes de déminéralisation et d'imprégnation sont présentées. Les dispositifs expérimentaux (l'ATG et le réacteur de torréfaction à l'échelle laboratoire) sont montrés ainsi que le choix des paramètres opérationnels. Puis les techniques utilisées lors de la caractérisation des biomasses et des condensables sont brièvement décrites.

Le **chapitre IV** porte sur l'effet du potassium sur la dégradation thermique sous atmosphère inerte et en présence d'un mélange de gaz simulant de façon simplifiée les gaz de combustion. Il présente les résultats des analyses thermogravimétriques menées sur des biomasses brutes, déminéralisées et imprégnées avec du K_2CO_3 . Les résultats des analyses ATG des biopolymères (cellulose, xylane et lignine) y sont aussi présentés.

Le **chapitre V** est consacré à l'effet du potassium sur les produits de torréfaction sous atmosphère inerte et en présence de gaz de combustion. Il présente les résultats des expériences de torréfaction à l'échelle laboratoire pour les biomasses déminéralisées et imprégnées avec du K_2CO_3 . Il décrit dans un premier temps les bilans massiques pour les deux atmosphères étudiées. Ensuite, l'influence du potassium sur le rendement de certaines espèces condensables, en comparant les résultats obtenus en milieu inerte et oxydant, y sont présentés.

Enfin, une conclusion générale et des perspectives de travail clôtureront ce manuscrit.

Références bibliographiques

- [1] P. McKendry, Energy production from biomass (part 1): overview of biomass, *Bioresour. Technol.* 83 (2002) 37–46. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00118-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00118-3).
- [2] B. Arias, C. Pevida, J. Fermoso, M.G. Plaza, F. Rubiera, J.J. Pis, Influence of torrefaction on the grindability and reactivity of woody biomass, *Fuel Process. Technol.* 89 (2008) 169–175. doi:[10.1016/j.fuproc.2007.09.002](http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2007.09.002).
- [3] P. McKendry, Energy production from biomass (part 2): conversion technologies, *Bioresour. Technol.* 83 (2002) 47–54. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00119-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00119-5).
- [4] W.-H. Chen, J. Peng, X.T. Bi, A state-of-the-art review of biomass torrefaction, densification and applications, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 44 (2015) 847–866. doi:[10.1016/j.rser.2014.12.039](http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2014.12.039).
- [5] P.C.A. Bergman, J.H.A. Kiel, Torrefaction for biomass upgrading, *Proc. 14th Eur. Biomass Conf. Paris, Fr.* (2005) 17–21. <https://www.ecn.nl/docs/library/report/2005/rx05180.pdf>.
- [6] M.J. Prins, K.J. Ptasinski, F.J.J.G. Janssen, More efficient biomass gasification via torrefaction, *Energy.* 31 (2006) 3458–3470. doi:[10.1016/j.energy.2006.03.008](http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2006.03.008).
- [7] J. Deng, G. jun Wang, J. hong Kuang, Y. liang Zhang, Y. hao Luo, Pretreatment of agricultural residues for co-gasification via torrefaction, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 86 (2009) 331–337. doi:[10.1016/j.jaap.2009.08.006](http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2009.08.006).
- [8] M. Sarkar, A. Kumar, J.S. Tumuluru, K.N. Patil, D.D. Bellmer, Gasification performance of switchgrass pretreated with torrefaction and densification, *Appl. Energy.* 127 (2014) 194–201. doi:[10.1016/j.apenergy.2014.04.027](http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.04.027).
- [9] M. Dudyński, J.C. Van Dyk, K. Kwiatkowski, M. Sosnowska, Biomass gasification: Influence of torrefaction on syngas production and tar formation, *Fuel Process. Technol.* 131 (2015) 203–212. doi:[10.1016/j.fuproc.2014.11.018](http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.11.018).
- [10] T.G. Bridgeman, J.M. Jones, I. Shield, P.T. Williams, Torrefaction of reed canary grass, wheat straw and willow to enhance solid fuel qualities and combustion properties, *Fuel.* 87 (2008) 844–856. doi:[10.1016/j.fuel.2007.05.041](http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2007.05.041).
- [11] A. Pimchuai, A. Dutta, P. Basu, Torrefaction of agriculture residue to enhance combustible properties, *Energy and Fuels.* 24 (2010) 4638–4645. doi:[10.1021/ef901168f](http://dx.doi.org/10.1021/ef901168f).
- [12] H.S. Kambo, A. Dutta, Strength, storage, and combustion characteristics of densified lignocellulosic biomass produced via torrefaction and hydrothermal carbonization, *Appl. Energy.* 135 (2014) 182–191. doi:[10.1016/j.apenergy.2014.08.094](http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.08.094).
- [13] P.C. a Bergman, a R. Boersma, R.W.R. Zwart, J.H. a Kiel, Torrefaction for biomass co-firing in existing coal-fired power stations, *Energy Res. Cent. Netherlands ECN ECNC05013.* (2005) 71. <http://www.ecn.nl/publications/PdfFetch.aspx?nr=ECN-C--05-013>.
- [14] M. Detcheberry, P. Destrac, S. Massebeuf, O. Baudouin, V. Gerbaud, J.S. Condoret, X.M. Meyer, Thermodynamic modeling of the condensable fraction of a gaseous effluent from lignocellulosic biomass torrefaction, *Fluid Phase Equilib.* 409 (2016) 242–255. doi:[10.1016/j.fluid.2015.09.025](http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2015.09.025).

- [15] K. Lê Thành, J.M. Commandré, J. Valette, G. Volle, M. Meyer, Detailed identification and quantification of the condensable species released during torrefaction of lignocellulosic biomasses, *Fuel Process. Technol.* 139 (2015) 226–235. doi:10.1016/j.fuproc.2015.07.001.
- [16] K. Raveendran, A. Ganesh, K.C. Khilar, Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics, *Fuel*. 74 (1995) 1812–1822. doi:10.1016/0016-2361(95)80013-8.
- [17] E. Jakab, Analytical Techniques as a Tool to Understand the Reaction Mechanism, in: E.A. Pandey, T. Bhaskar, M. Stocker, R.K. Sukumaran (Eds.), *Recent Adv. Thermochem. Convers. Biomass*, 1st Editio, Elsevier, 2015: pp. 73–106. doi:http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-63289-0.00003-X.
- [18] A. Saddawi, J.M. Jones, A. Williams, Influence of alkali metals on the kinetics of the thermal decomposition of biomass, *Fuel Process. Technol.* 104 (2012) 189–197. doi:10.1016/j.fuproc.2012.05.014.
- [19] S.W. Banks, D.J. Nowakowski, A. V. Bridgwater, Impact of Potassium and Phosphorus in Biomass on the Properties of Fast Pyrolysis Bio-oil, *Energy & Fuels*. (2016) acs.energyfuels.6b01044. doi:10.1021/acs.energyfuels.6b01044.
- [20] D.J. Nowakowski, J.M. Jones, R.M.D. Brydson, A.B. Ross, Potassium catalysis in the pyrolysis behaviour of short rotation willow coppice, *Fuel*. 86 (2007) 2389–2402. doi:10.1016/j.fuel.2007.01.026.
- [21] A. Jensen, K. Dam-Johansen, M.A. Wójtowicz, M.A. Serio, TG-FTIR Study of the Influence of Potassium Chloride on Wheat Straw Pyrolysis, *Energy & Fuels*. 12 (1998) 929–938. doi:10.1021/ef980008i.
- [22] S.B. Saleh, B.B. Hansen, P.A. Jensen, K. Dam-Johansen, Influence of biomass chemical properties on torrefaction characteristics, *Energy and Fuels*. 27 (2013) 7541–7548. doi:10.1021/ef401788m.
- [23] T. Khazraie Shoulaifar, N. Demartini, O. Karlström, M. Hupa, Impact of organically bonded potassium on torrefaction: Part 1. Experimental, *Fuel*. 165 (2016) 544–552. doi:10.1016/j.fuel.2015.06.024.
- [24] C.Y. Yang, X.S. Lu, W.G. Lin, X.M. Yang, J.Z. Yao, TG-FTIR Study on Corn Straw Pyrolysis-influence of Minerals, *Chem. Res. Chinese Univ.* 22 (2006) 524–532. doi:10.1016/S1005-9040(06)60155-4.
- [25] R. Mahadevan, S. Adhikari, R. Shakya, K. Wang, D. Dayton, M. Lehrich, S.E. Taylor, Effect of Alkali and Alkaline Earth Metals on in-Situ Catalytic Fast Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass: A Microreactor Study, *Energy and Fuels*. 30 (2016) 3045–3056. doi:10.1021/acs.energyfuels.5b02984.
- [26] I.Y. Eom, J.Y. Kim, T.S. Kim, S.M. Lee, D. Choi, I.G. Choi, J.W. Choi, Effect of essential inorganic metals on primary thermal degradation of lignocellulosic biomass, *Bioresour. Technol.* 104 (2012) 687–694. doi:10.1016/j.biortech.2011.10.035.
- [27] W.H. Chen, K.M. Lu, W.J. Lee, S.H. Liu, T.C. Lin, Non-oxidative and oxidative torrefaction characterization and SEM observations of fibrous and ligneous biomass, *Appl. Energy*. 114 (2014) 104–113. doi:10.1016/j.apenergy.2013.09.045.
- [28] W.H. Chen, K.M. Lu, S.H. Liu, C.M. Tsai, W.J. Lee, T.C. Lin, Biomass torrefaction characteristics in inert and oxidative atmospheres at various superficial velocities, *Bioresour. Technol.* 146 (2013) 152–160. doi:10.1016/j.biortech.2013.07.064.

- [29] W.H. Chen, Y.Q. Zhuang, S.H. Liu, T.T. Juang, C.M. Tsai, Product characteristics from the torrefaction of oil palm fiber pellets in inert and oxidative atmospheres, *Bioresour. Technol.* 199 (2015) 367–374. doi:10.1016/j.biortech.2015.08.066.
- [30] D. Eseltine, S.S. Thanapal, K. Annamalai, D. Ranjan, Torrefaction of woody biomass (Juniper and Mesquite) using inert and non-inert gases, *Fuel*. 113 (2013) 379–388. doi:10.1016/j.fuel.2013.04.085.
- [31] Y. Joshi, M. Di Marcello, E. Krishnamurthy, W. De Jong, Packed-Bed Torrefaction of Bagasse under Inert and Oxygenated Atmospheres, *Energy and Fuels*. 29 (2015) 5078–5087. doi:10.1021/acs.energyfuels.5b00779.
- [32] J.J. Lu, W.H. Chen, Product yields and characteristics of corncob waste under various torrefaction atmospheres, *Energies*. 7 (2014) 13–27. doi:10.3390/en7010013.
- [33] K.M. Lu, W.J. Lee, W.H. Chen, S.H. Liu, T.C. Lin, Torrefaction and low temperature carbonization of oil palm fiber and eucalyptus in nitrogen and air atmospheres, *Bioresour. Technol.* 123 (2012) 98–105. doi:10.1016/j.biortech.2012.07.096.
- [34] Y. Mei, R. Liu, Q. Yang, H. Yang, J. Shao, C. Draper, S. Zhang, H. Chen, Torrefaction of cedarwood in a pilot scale rotary kiln and the influence of industrial flue gas, *Bioresour. Technol.* 177 (2015) 355–360. doi:10.1016/j.biortech.2014.10.113.
- [35] S. Saadon, Y. Uemura, N. Mansor, Torrefaction in the Presence of Oxygen and Carbon Dioxide: The Effect on Yield of Oil Palm Kernel Shell, *Procedia Chem.* 9 (2014) 194–201. doi:10.1016/j.proche.2014.05.023.
- [36] S.S. Thanapal, W. Chen, K. Annamalai, N. Carlin, R.J. Ansley, D. Ranjan, Carbon dioxide torrefaction of woody biomass, *Energy and Fuels*. 28 (2014) 1147–1157. doi:10.1021/ef4022625.
- [37] K.Q. Tran, T.N. Trinh, Q.V. Bach, Development of a biomass torrefaction process integrated with oxy-fuel combustion, *Bioresour. Technol.* 199 (2015) 408–413. doi:10.1016/j.biortech.2015.08.106.
- [38] Y. Uemura, W.N. Omar, N. Aziah, B. Othman, S.B. Yusup, Effect of atmosphere on torrefaction of oil palm wastes, (n.d.) 516–523.
- [39] C. Wang, J. Peng, H. Li, X.T. Bi, R. Legros, C.J. Lim, S. Sokhansanj, Oxidative torrefaction of biomass residues and densification of torrefied sawdust to pellets, *Bioresour. Technol.* 127 (2013) 318–325. doi:10.1016/j.biortech.2012.09.092.
- [40] B. Zakri, Integration of Torrefaction with Steam Power Plant Abstract, 2013.
- [41] A. Sarvaramini, F. Larachi, Integrated biomass torrefaction - Chemical looping combustion as a method to recover torrefaction volatiles energy, *Fuel*. 116 (2014) 158–167. doi:10.1016/j.fuel.2013.07.119.
- [42] Y. Uemura, W. Omar, N.A. Othman, S. Yusup, T. Tsutsui, Torrefaction of oil palm EFB in the presence of oxygen, *Fuel*. 103 (2013) 156–160. doi:10.1016/j.fuel.2011.11.018.
- [43] P. Rousset, L. Macedo, J.M. Commandré, A. Moreira, Biomass torrefaction under different oxygen concentrations and its effect on the composition of the solid by-product, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 96 (2012) 86–91.

Chapitre I

Dégradation thermique de la biomasse

Chapitre I Dégradation thermique de la biomasse

I.1 Définition de biomasse et généralités

Selon la directive 2003/54/CE du parlement européen [1], la biomasse est la fraction biodégradable des produits, des déchets et des résidus d'origine biologique provenant de l'agriculture (y compris les substances végétales et animales), de la sylviculture et des industries connexes, y compris la pêche et l'aquaculture, ainsi que la fraction biodégradable des déchets industriels et municipaux. Le tableau I.1 présente une classification de la biomasse selon Krzysztof *et al.* [2].

Tableau I.1. Classification de la biomasse comme matière première [2].

Génération	Type de biomasse		Exemples
Première	Cultures alimentaires et fourragères	Cultures sucrières	Canne à sucre, betterave à sucre, sorgho doux
		Plantes amylacées	Maïs, blé, pomme de terre, seigle, manioc, triticales
		Plantes oléagineuses	Soja, palmier à huile, graine de coton, arachide, tournesol
		Fourrage	Luzerne, graminées
Deuxième	Cultures lignocellulosiques	Ligneux	Cultures ligneuses à courte rotation : saule, peuplier, acacia, eucalyptus
		Herbacée	Miscanthus, phalaris faux roseau, panic érigé
Troisième	Aquatique	Microalgue	<i>Chlorella</i> , <i>Spiruline</i>
		Macroalgue	Algue marine, laminaire
		Plantes aquatiques	Jacinthe d'eau, végétaux de marais salant
Déchet	Naturel	Agricultural	Résidus d'origine végétale et animale, résidus de terrain
		Forestier	Résidus de coupe et d'entretien des forêts,
	Artificiel	Municipal	Déchets solides municipaux, boues d'épuration, bois de démolition, déchets alimentaires
		Industriel	Liqueur noire de l'industrie de la pâte à papier, boues

Le terme biomasse peut être appliqué aux matériaux d'origine végétale ou animale, mais dans le domaine de l'énergie, ce terme est généralement lié aux matières premières

végétales [3] qui sont couramment référencés comme "biomasse lignocellulosique" du fait de sa composition majoritairement en lignine, cellulose et hémicelluloses.

Selon Krzysztof [2], les biomasses les plus prometteuses pour des fins énergétiques sont les biomasses lignocellulosiques de deuxième génération, qui peuvent être cultivées à grande échelle : les cultures ligneuses à croissance rapide et courte rotation (saule, peuplier et eucalyptus) ainsi que les cultures herbacées, notamment les graminées à croissance rapide (miscanthus, panic érigé).

Malgré sa relative disponibilité, parfois à faible coût, la biomasse est généralement pénalisée par une teneur en humidité importante, un faible pouvoir calorifique, une nature hygroscopique et une faible densité apparente qui peut se traduire par une efficacité de conversion faible ainsi que par les difficultés de collecte, de broyage, de stockage et de transport [4].

Le choix de la biomasse pour le procédé de conversion doit donc tenir compte des caractéristiques de la biomasse, y compris le contenu et la composition des cendres, qui peuvent impacter notamment les procédés de conversion thermochimique, ainsi que la teneur en cellulose, hémicelluloses et lignine, qui peut influencer, par exemple, le processus de fermentation biochimique [5].

Compte tenu de ces caractéristiques qui font de la biomasse un combustible de faible qualité et l'intérêt croissant de sa conversion thermochimique, le prétraitement de la biomasse est nécessaire pour améliorer son adéquation au procédé [6]. Parmi les différentes techniques de prétraitement de la biomasse, les plus récurrentes sont les prétraitements mécaniques tels que le broyage et la densification, et les prétraitements thermiques tels que le séchage ou la torréfaction. Cette dernière permettant de diminuer l'hygroscopicité, d'augmenter le contenu énergétique et la broyabilité de la biomasse.

I.2 Composition de la biomasse lignocellulosique

En ce qui concerne la composition chimique élémentaire, les principaux éléments chimiques de la biomasse sont le carbone, l'hydrogène, l'oxygène ainsi que des quantités mineures d'azote [7]. La composition élémentaire massique varie peu selon l'essence du bois, généralement proche de 50% de carbone, 6% d'hydrogène, 44% d'oxygène et entre 0,1 et 0,5% d'azote [8].

Le carbone, l'hydrogène et l'oxygène se combinent pour former les principaux composants organiques de la biomasse : la cellulose, les hémicelluloses et la lignine [7]. Des constituants minoritaires tels que les composés extractibles (entre 2 et 20% m/m) et les matières minérales (entre 0,1 et 2 % m/m pour les bois, et jusqu'à plus de 20 % m/m pour certains résidus agricoles) sont aussi présents [9]. Les constituants de la biomasse sont interconnectés l'un à l'autre grâce à de nombreuses liaisons covalentes et non-covalentes, donnant lieu à une structure très complexe [10]. La composition chimique de la biomasse lignocellulosique dépend de plusieurs facteurs comme l'espèce végétale, les conditions de croissance, l'âge etc. [9,10]. Le tableau I.2 montre la composition de quelques biomasses lignocellulosiques.

Tableau I.2. Teneur des principaux constituants de différentes biomasses lignocellulosiques [9,11]

	Cellulose	Hémicelluloses	Lignine
Bois feuillus	40-55	24-40	18-25
Bois résineux	45-50	25-35	25-35
Paille de blé	29-46	24-39	8-23
Graminées	30-45	22-34	5-28

I.2.1 Cellulose

La cellulose a quasiment la même composition quelle que soit la nature de la biomasse [12]. Elle est un homopolymère constitué d'unités de D-anhydroglucopyranose reliées par des liaisons β (1-4) glycosidiques [13] (Fig. I.1). Le motif de répétition de cette structure est appelé cellobiose, ayant une longueur de 1,03 nm [14,15]. Le degré de polymérisation (DP) des chaînes de cellulose dans la nature peut atteindre 10000 unités de glucopyranose pour le bois à 15000 pour le coton [9].

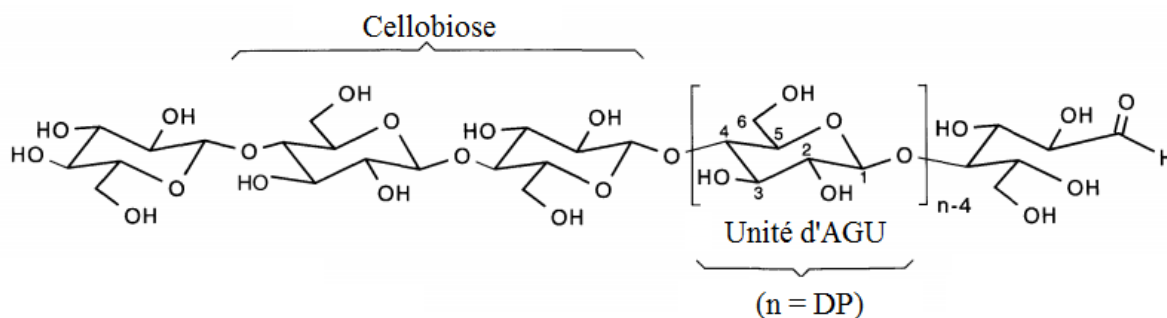


Figure I.1. Structure moléculaire de la cellulose. AGU = D-anhydroglucopyranose; DP = degré de polymérisation (nombre motifs glucopyranoses). [13]

Les molécules de cellulose sont complètement linéaires et présentent une forte tendance à former des liaisons hydrogène intra et intermoléculaires [15]. Les chaînes de cellulose sont regroupées pour former des microfibrilles, dans lesquelles les régions hautement organisées (cristallines) sont alternées avec d'autres moins organisées (amorphes) [9,15]. Le degré de cristallinité (fraction massique de cellulose cristalline de l'échantillon), qui peut se traduire par l'état d'organisation du polymère, est d'environ 70% pour la cellulose [14]. Les microfibrilles sont regroupées pour former des fibrilles qui sont à leur tour couverts par les hémicelluloses et la lignine, formant enfin les fibres de cellulose [9,15] (Fig. I.2). Grâce à sa structure fibreuse et de fortes liaisons hydrogène, la cellulose a une forte résistance à la traction et est insoluble dans la plupart des solvants [15].

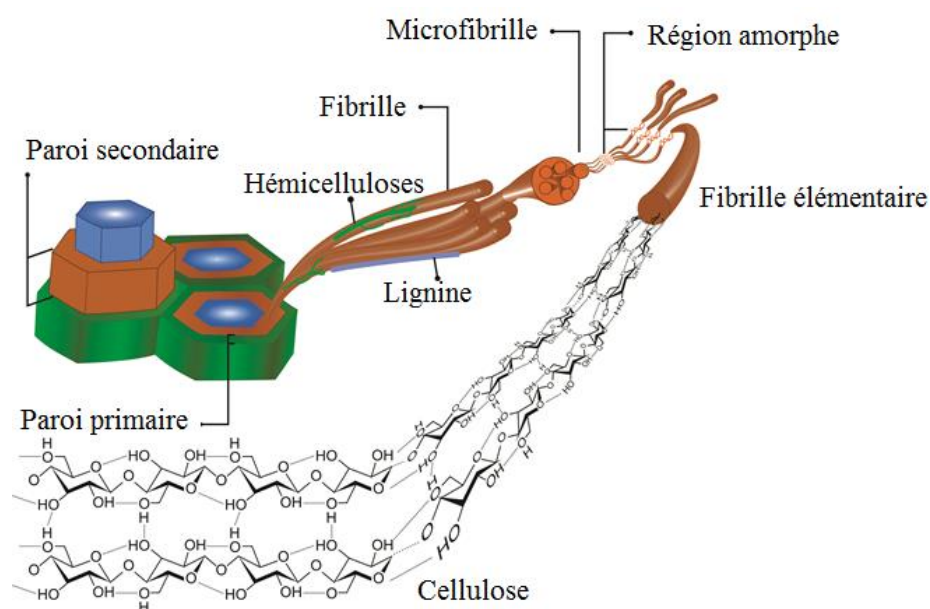


Figure I.2. Structure supramoléculaire de la cellulose.[16]¹

I.2.2 Hémicelluloses

En plus de la cellulose, une variété de polysaccharides appelés hémicelluloses est présente dans le bois et dans d'autres tissus végétaux [14]. Comme la cellulose, la plupart des hémicelluloses fonctionnent comme matériau de support dans les parois cellulaires [15].

Les hémicelluloses ne sont pas chimiquement homogènes comme la cellulose [9]. Elles diffèrent de celle-ci par la variété des types de sucres impliqués, de ses chaînes moléculaires beaucoup plus courtes (la plupart des hémicelluloses ont un degré de

¹ © 2015 Rojas J, Bedoya M, Ciro Y. Published in M. Poletto, H. L. O (Eds.) under CC BY 3.0 license. Available from: <http://dx.doi.org/10.5772/61334>.

polymérisation de seulement environ 200) et par la ramification des molécules de chaîne [14,15]. Ces monosaccharides contiennent les pentoses (xylose, rhamnose et arabinose), les hexoses (glucose, mannose et galactose) et les acides uroniques (acides 4-O-méthylglucuronique, D-glucuronique et D-galacturonique) [9]. La chaîne principale des hémicelluloses peut être consistée d'un homopolymère ou d'un hétéropolymère à branches courtes reliées par des liaisons β (1,4) glycosidiques et parfois des liaisons β (1,3) glycosidiques [9]. En général, les hémicelluloses sont facilement hydrolysables par les acides en ses composants monomères [15].

La composition et la structure des hémicelluloses des feuillus et des résineux sont différentes. De plus, il existe des différences considérables en teneur et en composition des hémicelluloses entre la tige, les branches, les racines et l'écorce [15].

Chez les feuillus, les deux principaux types d'hémicelluloses sont l'O-Acetyl-4-O-méthylglucurono-xylanes (ou tout simplement xylanes) et les glucomannanes. Les xylanes représentent entre 20 et 35% du bois et les glucomannanes représentent seulement entre 3 et 5% [12]. Les xylanes sont constituées d'une chaîne principale d'unités de β -D-xylopyranoses reliées par des liaisons 1,4 glycosidiques, dont quelques unités portent une ramification de l'acide 4-O-méthyl- α -D-glucuronique. Les glucomannanes sont constituées de β -D-glucopyranose et de β -D-mannopyranose reliées par des liaisons 1,4 glycosidiques [12,15]. Au sein du bois (acétylé), le xylane est entièrement amorphe et soluble dans l'eau, mais dans sa forme isolée (désacétylé) extraite par des solutions aqueuses d'alcali, il devient insoluble [12]. La structure du xylane est montrée dans la Fig. I.3a.

Chez les résineux, les galactoglucomannanes sont les principales hémicelluloses, représentant environ 20% du bois [15]. Leur chaîne principale est linéaire ou légèrement ramifiée, constituée d'unités de β -D-glucopyranose et β -D-mannopyranose reliées entre elles par des liaisons β -1,4, portant des ramifications de α -D-galactopyranose [12,15]. En plus des galactoglucomannanes, les résineux contiennent entre 5 et 10% d'arabino-4-O-méthylglucuroxylanes, couramment appelés xylanes [12,15]. Ces xylanes se différencient de ceux des feuillus par l'absence des groupes acetyl, par la présence d'unités d'arabinofuranose reliées à la chaîne principale du xylan et par des liaisons α (1,3) glycosidiques [14]. Comme les xylanes des feuillus, ceux des résineux sont également solubles dans l'eau, bien qu'elles ne soient pas acétylées dans leur état naturel dans le bois comme chez les feuillus [12]. En ce qui concerne la thermosensibilité, les hémicelluloses des résineux sont plus résistantes à la chaleur par rapport au feuillus [17].

Pour les biomasses agricoles comme la paille et les graminées, les hémicelluloses sont constituées principalement de xylane (arabino-4-O-methylglucuroxylanes) [9]. Les structures des principales hémicelluloses chez les feuillus (xylane) et chez les résineux (galactoglucomannanes) sont montrées dans la Fig. I.3.

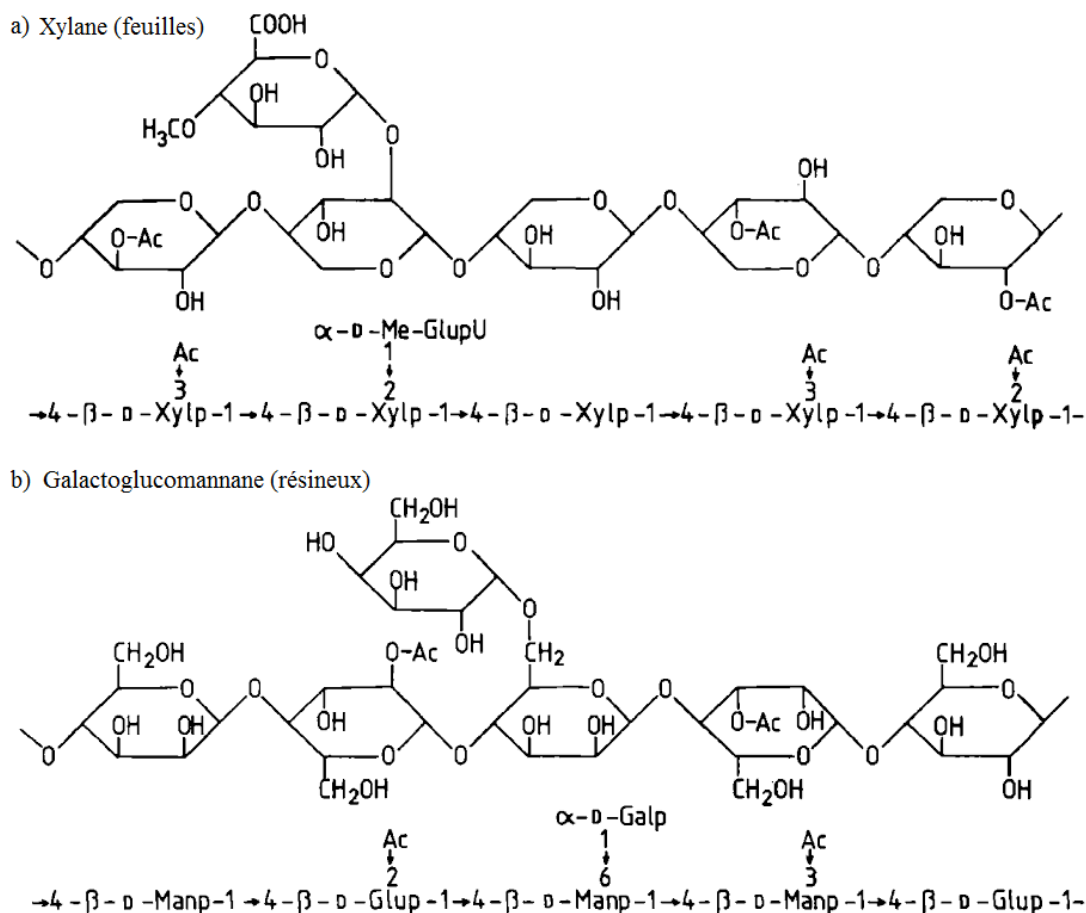


Figure I.3. Structure chimique partielle du xylane (O-Acetyl-4-O-methylglucurono-xylane) et du galactoglucomannane. Unités de sucre en a : β -D-xylopyranoses (Xylp) et acide 4-O-méthyl- α -D-glucuronique (Me-GlupU). En b : β -D-glucopyranose (Glup), β -D-mannopyranose (Manp) et α -D-galactopyranose (Galp). [14].

I.2.3 Lignine

Avec la cellulose, la lignine est le polymère le plus abondant et important dans le monde végétal [14]. Présent dans les parois des cellules végétales, elle confère le support structurel, l'imperméabilité et la résistance aux attaques microbiennes [9].

La lignine est un polymère aromatique tridimensionnel totalement amorphe, très complexe, composé d'unités monomériques de phénylpropane contenant entre 0 et 2 groupe (s) méthoxy, reliées entre elles par des liaisons C-C et C-O-C (éther) [18,19]. Parmi les différents types de liaisons inter-unités, les liaisons aryl éther β -O-4 et α -O-4 sont le plus

importantes, représentant environ 60% des liaisons totales de la lignine [20]. Les précurseurs de la biosynthèse de la lignine sont les alcools coumarylique, coniférylique et sinapylique [19]. Ces monolignols (nommés unités de phénylpropane lorsqu'ils sont sous forme polymérisée) sont appelés respectivement unité p-hydroxyphényle (H), guaiacyle (G) et syringyle (S) [21]. Ils sont différenciés par le nombre de groupes méthoxy sur le cycle benzène [22]. L'unité H ne possède pas de groupe méthoxy, l'unité G en possède un et l'unité S en possède deux.

Les trois monolignols peuvent être impliqués dans la biosynthèse de la lignine de différentes biomasses, mais la lignine des résineux est composée principalement d'unités G, alors que les unités G et S sont abondantes chez les feuillus et les graminées [15,23]. Un exemple de structure polymérique de lignine issue du bois proposé par Shen *et al.* [20] est montré dans la figure I.4. Les différents types de liaisons inter-unités montrées dedans respectent la répartition couramment rapportée dans la littérature, dont les liaisons β -O-4 et α -O-4 représentent environ 60% des liaisons totales de la lignine.

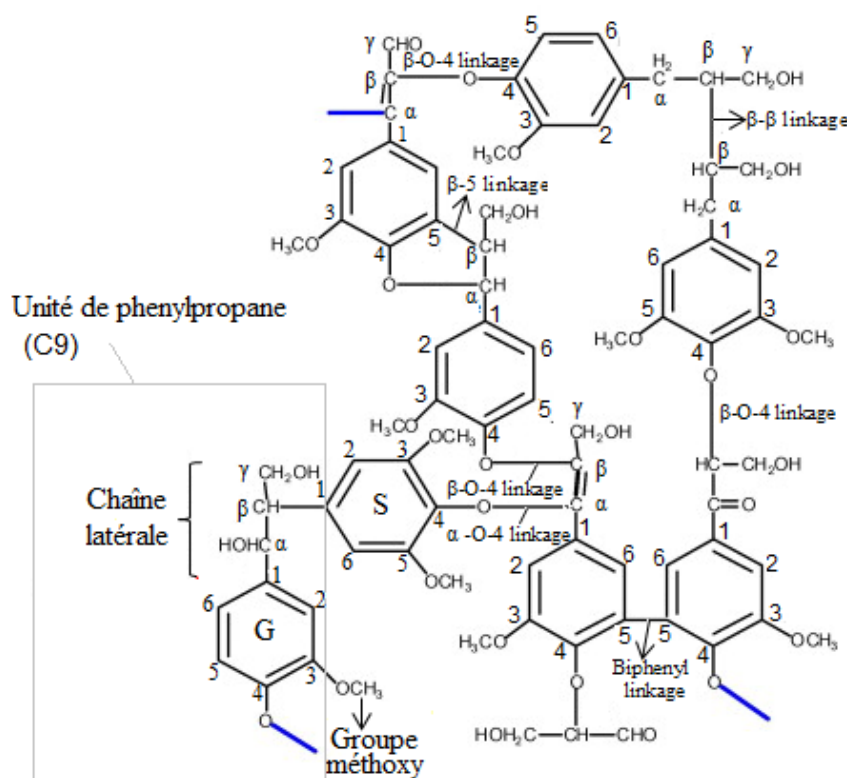


Figure I.4. Structure de la lignine avec différentes liaisons entre les unités de phénylpropane. G : unité guaiacyle; S : unité syringyle, adapté de Shen *et al.* [20].

La lignine est couramment considérée comme la «colle» qui lie les différents composants de la biomasse lignocellulosique [9]. Des liaisons chimiques ont été rapportées entre la lignine et pratiquement tous les constituants d'hémicelluloses ainsi que des liaisons entre la lignine et la cellulose. Ces liaisons peuvent être éther ou ester, ces dernières étant facilement rompues par des alcalis alors que les liaisons éther sont plus fréquentes et beaucoup plus stables [15].

I.3 Décomposition thermique de la biomasse

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est la méthode thermo analytique la plus fréquente pour des études de décomposition thermique de la biomasse [24]. Ces analyses montrent que les polymères qui composent la biomasse se dégradent sur des gammes de températures différentes, parfois superposés (Fig. I.5). D'une façon grossière, la décomposition des hémicelluloses se produit entre 200 et 300°C, celle de la cellulose entre 300 et 400°C et celle de la lignine dans une gamme plus large, entre 250 et 500°C [25]. En outre, ces polymères peuvent montrer différents comportements thermiques en fonction de leur état, isolés ou à l'état naturel, quand ils sont incorporés dans les parois des cellules. Quand ils sont isolés de la biomasse, les thermogrammes sont également influencés par la méthode d'extraction utilisée [14].

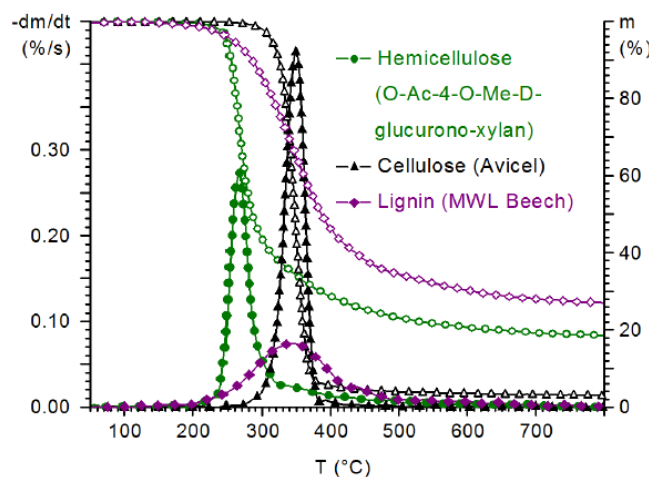


Figure I.5. Courbes ATG et DTG de biopolymères sous atmosphère d'argon [24].

Plusieurs études sur la dégradation thermique des composants majoritaires de la biomasse ont été menées dans le but de vérifier si le comportement thermique de la biomasse et le rendements des produits peuvent être prédits à partir du comportement de leurs composés

individuels [26–32]. Ces études montrent qu'on ne retrouve généralement pas d'additivité simple des comportements des polymères seuls dans la biomasse du fait des interactions qui se font entre ces composants durant la dégradation. Les liaisons chimiques existant entre les biopolymères dans la biomasse peuvent également affecter la stabilité thermique [24]. En outre, le comportement thermique de ces polymères et de l'ensemble de la biomasse est fortement influencé par la présence des inorganiques [33], aspect qui sera examiné à la fin de ce chapitre.

I.3.1 Décomposition thermique de la cellulose

Même si plusieurs modèles de décomposition thermique de la cellulose ont été développés, le schéma global de pyrolyse de la cellulose proposé par Bradbury et Shafizadeh, reste un modèle largement accepté [34]. Le schéma de ce modèle est montré dans la figure I.6.

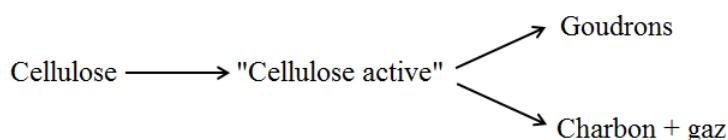


Figure I.6. Modèle Broido-Shafizadeh pour la pyrolyse de la cellulose proposée par Bradbury *et al.* [35]

Selon ce modèle, développé par Bradbury *et al.* [35] dans la gamme de températures de 260-340°C, la pyrolyse de la cellulose peut être décrite en trois étapes. Aux basses températures, la cellulose subit une réduction de son degré de polymérisation (DP) sans perte de masse significative, conduisant à la formation d'un produit intermédiaire appelé "cellulose active". Aux plus hautes températures, cette cellulose active, se décompose selon deux réactions compétitives : l'une entraîne la dépolymérisation produisant une fraction condensable appelée goudrons (anhydrosucres, principalement levoglucosan) et l'autre conduisant à la formation de charbon, d'eau et de gaz permanents (CO₂ et CO).

Le levoglucosan est un anhydrosucre produit à partir de la dépolymérisation de la cellulose pure (sans inorganiques) par rupture de liaisons glycosidiques β-1,4 à travers les réactions intramoléculaires de transglycosylation lors de la pyrolyse [36]. Ce mécanisme classique de décomposition de la cellulose est exposé dans la figure I.7. D'une façon plus simplifiée, la conversion de la cellulose en levoglucosan peut être vue comme une dépolymérisation pyrolytique dans laquelle des fragments d'anhydroglucose sont

successivement séparés de la chaîne de cellulose, aboutissant directement à la structure de levoglucosan [37].

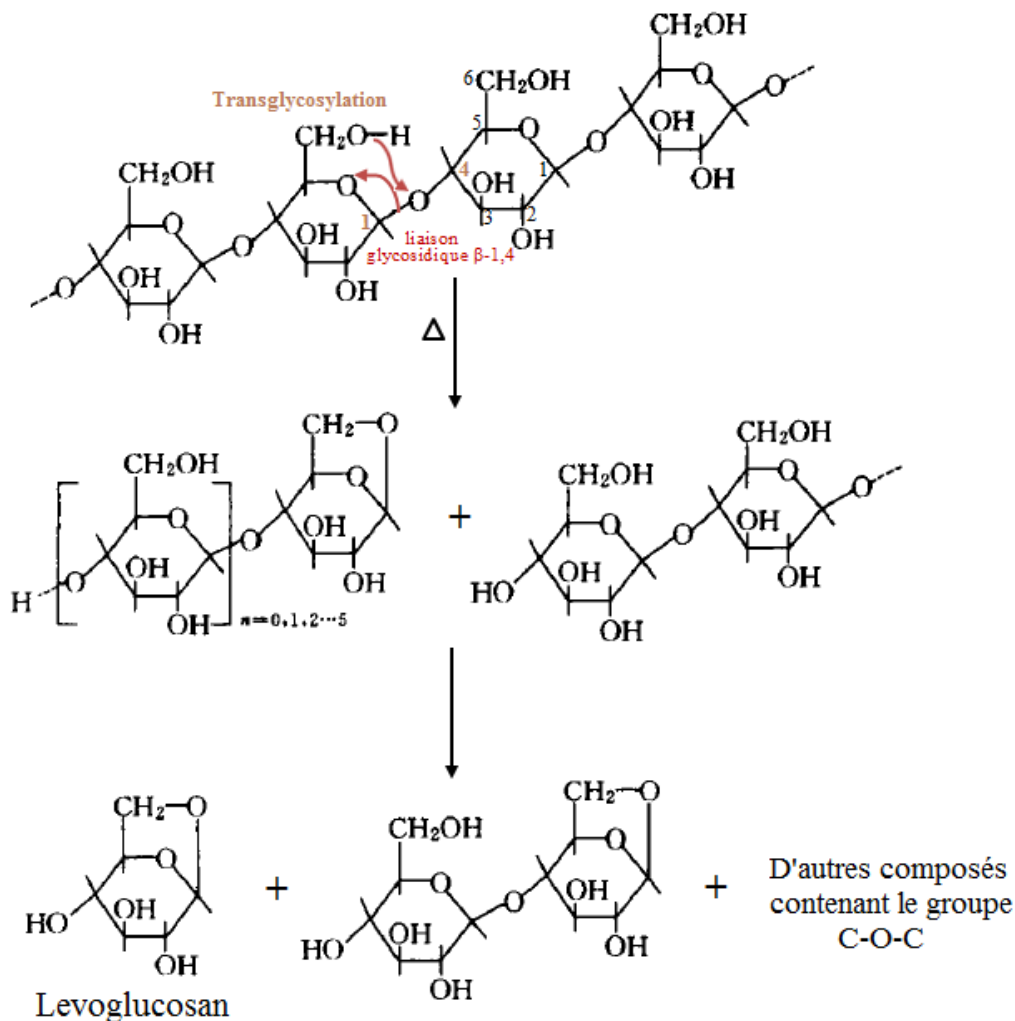


Figure I.7. Mécanisme de pyrolyse de la cellulose pure (sans catalyseurs). Adapté de Yang *et al.* [36].

Le schéma global de pyrolyse de la cellulose montré dans la figure I.6 est une simplification de phénomènes chimiques et physiques extrêmement complexes, ce qui signifie qu'une réaction partielle dans le schéma peut correspondre en réalité à un groupe de réactions [24]. Il existe plusieurs événements intervenant lors de la décomposition de la cellulose, ce qui va générer différents produits [14]. Ces événements, qui ont lieu simultanément et consécutivement, ainsi que leurs produits respectifs, sont listés dans le tableau I.3, construits avec la classification proposée par Shafizadeh et DeGroot [38].

Tableau I.3. Différents événements et réactions qui se produisent lors de la pyrolyse de la cellulose [38].

Réaction/Événement	Produits
Dépolymérisation par transglycosylation à environ 300 °C.	Un mélange de levoglucosan , d'autres dérivés monosaccharides, et une variété des oligosaccharides liés de façon aléatoire (fraction goudron).
Déshydratation des unités de sucre de la cellulose (lors de la dépolymérisation).	Composés insaturés, y compris les 3-deoxyglucosenone, lévoglucosénone, furfural, furane et une variété de dérivés qui se trouvent dans la fraction de goudrons et parmi les substances volatiles.
Fragmentation et ouverture de cycle de la cellulose à des températures un peu plus élevées (>300°C).	Principalement des aldéhydes et cétones. Le glycolaldéhyde représente le produit le plus typique [24].
Condensation des produits insaturés	Résidu carboné

La formation de levoglucosan est le mécanisme majeur aux faibles températures (260-340°C); à des températures plus élevées, les réactions de déshydratation et de formation de char progressent plus vite que les réactions de transglycosylation qui entraînent la formation de levoglucosan, résultant en une augmentation du rendement en solide, en CO, en CO₂ et en H₂O [34].

Le tableau I.4 présente d'une façon détaillée, les composés couramment obtenus lors de la dégradation de la cellulose.

Tableau I.4 Composés issus de la pyrolyse de la cellulose identifiés par Wang *et al.* [39]

Composé	Formule
Dioxyde de carbone	CO ₂
Furane	C ₄ H ₄ O
Composés légers (glycolaldéhyde, methyl-vinyl-cetone, et acide acétique)	—
Acétol	C ₃ H ₆ O ₂
2(5H)-furanone	C ₄ H ₄ O ₂
Furfural	C ₅ H ₄ O ₂
2-Propyl-furan	C ₇ H ₁₀ O
Dihydro-4-hydroxy-2(3H)-furanone	C ₄ H ₆ O ₃
2-Hydroxy-2-cyclopenten-1-one	C ₅ H ₆ O ₂
5-Methyl-2-furfural	C ₆ H ₆ O ₂
Phénol	C ₆ H ₆ O
2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-one	C ₆ H ₈ O ₂
3-Methyl-1,2-cyclopentanedione	C ₆ H ₈ O ₂
Levoglucosenone	C ₆ H ₆ O ₃
1,4:3,6-Dianhydro-glucopyranose	C ₆ H ₈ O ₄
5-(Hydroxymethyl)-2-furfural (5-hydroxyméthylfurfural)	C ₆ H ₆ O ₃
Levoglucosan	C ₆ H ₁₀ O ₅

Toutes ces étapes et réactions qui se produisent lors de la dégradation de la cellulose ainsi que la composition et le rendement des produits varient en fonction de la pureté de la cellulose utilisée. Certaines espèces inorganiques, même présentes en quantités réduites, changeront fortement la nature des produits obtenus. Cet aspect sera discuté en fin de chapitre.

La cristallinité de la cellulose, qui est généralement proche de 70% mais qui peut varier en fonction des technique d'extraction, affecte également la cinétique globale de dégradation [40]. Selon Bousquet *et al.* [34], l'énergie d'activation de la pyrolyse pour la cellulose non-cristalline varie entre 25 et 30 kcal.mol⁻¹, tandis qu'elle est comprise entre 55 et 62 kcal.mol⁻¹ pour la cellulose cristalline. Ces auteurs soulignent que cette différence d'énergie d'activation aura une incidence sur l'évolution de la masse lors de la pyrolyse des deux types de cellulose.

Une étude sur l'influence de la cristallinité lors de la torréfaction [41] a montré qu'à des températures faibles (entre 200 et 225°C) l'indice de cristallinité reste quasiment constant et peut augmenter légèrement vers 250°C, dû à la dégradation prédominante de la portion amorphe, moins stable thermiquement. A des températures plus élevées (275-300°C), la conversion des portions cristallines devient plus rapide que la dégradation des portions amorphes, réduisant fortement l'indice de cristallinité.

Concernant l'effet de la cristallinité sur la formation des produits de la dégradation de la cellulose, Cabradilla et Zeronian [42] ont montré que lorsque le degré de cristallinité diminue, les réactions de déshydratation et la formation de charbon augmentent au détriment de la formation de levoglucosan. Ces auteurs ont donc conclu que la formation de levoglucosan est favorisée dans les régions cristallines tandis que les réactions de déshydratation et formation de charbon sont favorisées dans les régions amorphes. L'étude de Wang *et al.* [39] a comparé une cellulose avec un degré de cristallinité de 60% avec une cellulose faiblement cristalline (degré de cristallinité de 6,5% obtenue par broyage à billes de la cellulose cristalline). Ils ont montré que la cellulose la plus cristalline a produit plus de levoglucosan que celle à faible cristallinité. De plus, les rendements en 5-hydroxyméthyl furfural, 5-méthyl-furfural et furfural ont été bien supérieurs pour l'échantillon à faible cristallinité pour toute la gamme de température étudiée (300-500°C) que pour la cellulose cristalline. En revanche, l'effet du degré de cristallinité n'a pas affecté les réactions de fragmentation qui entraînent la formation de glycolaldéhyde, d'acide acétique et d'acétol.

I.3.2 Dégradation thermique des hémicelluloses

Parmi les biopolymères qui composent la biomasse, les hémicelluloses sont les plus thermosensibles. À de faibles vitesses de chauffe, leur dégradation commence au-dessous de 200°C et la majorité des hémicelluloses est dégradée en dessous de 350°C [34]. Werner *et al.* [43] ont étudié le comportement thermique de différentes hémicelluloses et les ont classées en fonction de leur stabilité thermique (définie par eux comme la température du pic de dégradation thermique) de la façon suivante (du moins stable au plus stable) :

Xylane (feuillus) < glucomannane < galactomannane < arabinogalactane < arabinoxylane (résineux) < β -glucan et xyloglucan.

La présence du groupe O-acetyl a une forte influence sur la stabilité thermique des hémicelluloses : celles désacétylées sont plus stables que celle contenant le groupe O-acetyl [14], ce qui pourrait peut-être expliquer la stabilité plus élevée des xylanes de résineux (arabinoxylane, désacétylé) par rapport aux xylanes de feuillus (acétylée) montrée dans la classification ci-dessus.

En tant que polysaccharide, on peut s'attendre à ce que les hémicelluloses réagissent de manière similaire à la cellulose [44]. Patwardhan *et al.* [44] ont étudié le comportement pyrolytique des hémicelluloses et ont proposé qu'elles pourraient présenter un schéma de réactions compétitives similaire à celui de la cellulose, consistant principalement en une dépolymérisation (anhydrosucres) et une déshydratation et rupture des cycles de furanose et pyranose, délivrant des espèces oxygénées légères. Le schéma de réactions primaires des hémicelluloses proposé par Patwardhan *et al.* [44] est illustré dans la figure I.8.

Les produits de la dégradation des hémicelluloses identifiés par ces auteurs [44] lors d'une pyrolyse à 500°C comprennent : a) des anhydrosucres – anhydroxylopyranoses (issus de dépolymérisation); b) des dérivés de furane/pyrane (issus de dépolymérisation suivie de déshydratation); et c) composés à faible poids moléculaire tels que CO, CO₂, acide formique, acétaldéhyde, acide acétique et acétol (issus de rupture de cycle).

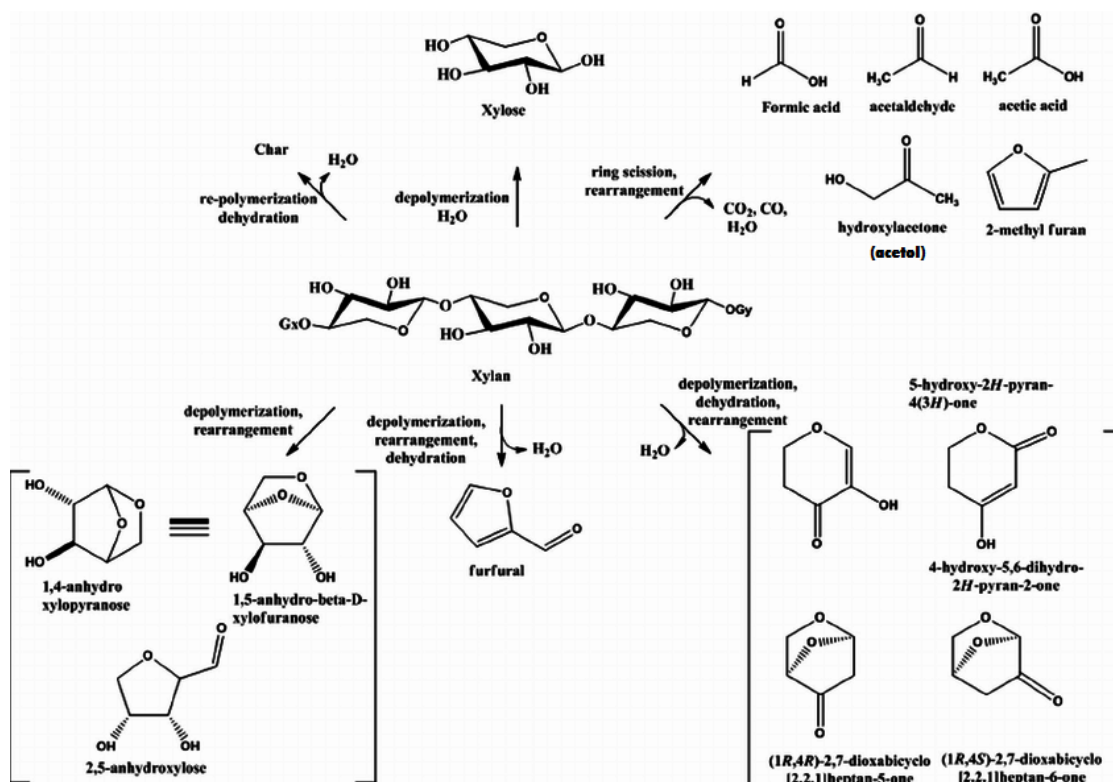


Figure I.8. Schéma de réactions primaires des hémicelluloses proposé par Patwardhan *et al.* [44].

Selon Bousquet *et al.* [34], le mécanisme global de pyrolyse des hémicelluloses, consiste en trois voies compétitives : la première, généralement au-dessous de 250°C, est la polymérisation générant des polysaccharides, conduisant à la formation d'un solide intermédiaire, ainsi que du CO, CO₂ et H₂O. Entre 250 et 350°C, ces polysaccharides subissent une décomposition pour former des anhydrosucres et des composés monomères apparentés. En parallèle, dans cette même gamme de température, la fragmentation de certains composés aurait lieu.

Les produits issus de la dégradation des hémicelluloses vont varier en fonction de la nature des différentes hémicelluloses. Werner *et al.* [43] ont étudié la dégradation de différents types d'hémicelluloses (xylan, arabino-galactan, arabino-xylan, β-glucan, galactomannan, gluco-mannan et xylo-glucan) et ont trouvé des différences significatives entre les produits de dégradation. Les concentrations des gaz (CO₂, CO, CH₄) sont similaires pour tous les polysaccharides, sauf pour le xylane (feuillus), pour lequel des niveaux élevés de CO₂ ont été formés, accompagnés de faibles concentrations d'autres gaz. L'analyse des condensables a montré la présence d'aldéhydes – 2-furaldéhyde (furfural), de glycolaldéhyde et de cétones – propanal-2-one et 4-hydroxy-5,6-dihydro-(2H)-pyran-2-one (4-HDP) pour toutes les

hémicelluloses étudiées. Du 5-hydroxyméthylfurfural et des anhydrosucres ont été formés en quantités substantielles lors de la dégradation de tous les polysaccharides, sauf pour le xylane.

Comme pour la cellulose, la présence des inorganiques peut changer le rendement des produits obtenus lors de la dégradation des hémicelluloses. Cet aspect sera aussi discuté dans la section I.4.

I.3.3 Dégradation thermique de la lignine

La lignine se décompose thermiquement sur une large gamme de températures, car les différents groupes fonctionnels oxygénés de sa structure ont des stabilités thermiques différentes [45]. Bien que des changements ont été observés à des températures inférieures à 200°C [14], on considère généralement que la pyrolyse de la lignine se produit entre 250°C et 600°C [34].

La décomposition est plus lente que celle de la cellulose et inclut trois phases de perte de masse : la première due au dégagement d'eau libre (séchage); la deuxième due à la formation des principaux produits de dégradation; et la troisième due au dégagement de produits gazeux issus de dégradations secondaires [46]. L'étude du mécanisme de pyrolyse des lignines issues du sapin et du bouleau développé par Liu *et al.* [47] confirme ces différentes étapes. Ils ont montré que durant la première phase de dégradation, à de faibles températures (<150 °C), la perte de masse est attribuée au dégagement d'eau (séchage). Avec l'augmentation de la température, la pyrolyse suit deux étapes majeures. Dans la première, entre environ 165 et 270°C, une grande quantité de matières volatiles, en particulier de phénols, est relâchée, ainsi que de l'eau, du CO et du CO₂, générés par la rupture de chaînes latérales de la lignine. Dans la deuxième étape majeure, entre 350 et 480°C, une petite quantité de phénols est générée, laquelle subira des réactions secondaires avec l'augmentation de la température, tandis qu'une grande quantité de produits gazeux est libérée, le CO, le CO₂ et le CH₄ étant les principaux.

Les mécanismes de dégradation de la lignine ont été révisés par Brebu et Vasile [45], qui ont montré que la décomposition de la lignine est couramment décrite par une réaction unique. D'autres études comme celle de Liu *et al.* [47] proposent un changement de mécanisme de pyrolyse et des paramètres cinétiques en fonction de la gamme de température.

Les produits issus de la dégradation de la lignine comprennent de 30 à 45% de charbon, 20 à 30% de condensables (composés phénoliques tels que des phénols, hydroxy

phénols, guaiacols, syringols, ainsi que des aldéhydes et acides) et 30 à 40% de gaz (principalement du CO, CO₂, CH₄ et H₂) [46]. La synthèse de Brebu et Vasile [45] a montré que les guaiacols et syringols sont des produits intermédiaires de dégradation et leur rendement diminue lorsque la température augmente. Cette tendance a été également observée par Shen *et al.* [20] lors de la pyrolyse de lignine à 575, 650 et 700°C. Cependant, dans la gamme de température de torréfaction, Pelaez-Samaniego *et al.* [48] ont observé une augmentation du rendement de guaiacol en fonction de la température (250, 275, 300, 325°C).

La dégradation de la lignine ne présente pas un monomère majoritaire comme pour la cellulose (levoglucosan) et les produits de dégradation révèlent la source de la lignine utilisée (des lignines de différentes origines peuvent présenter de fortes variations dans des proportions des trois monomères qui composent ce polymère) [49]. Les lignines issues de résineux génèrent principalement des guaiacols, tandis que celles issues de feuillus génèrent des guaiacols et des syringols [45].

Les produits de la dégradation de la lignine qui ont été identifiés par Patwardhan *et al.* [50] sont les suivants: étaldéhyde, acide formique, acide acétique, 2-méthyl furan, furfural, phénol, guaiacol, 2-méthyl phénol, 4-méthyl phénol, 2-methoxy-4-méthyl phenol, 3,5-diméthyl phenol, 3-ethyl phenol, 4-ethyl-2-methoxy phénol, 4-vinyl phénol, 4-vinylguaiacol, 2,6-dimethoxy phenol (syringol), isoeugénol, 4-méthyl-2,6-dimethoxyphenol, syringaldéhyde, 3',4'-dimethoxy acetophenone, 4-allyl-2,6-dimethoxyphenol, 4-allyl-2,5-dimethoxyphenol, acétosyringone et alcool sinapylique.

L'effet de la présence des inorganiques lors de la dégradation de la lignine n'est pas aussi évident que pour la cellulose, il est discuté dans la section suivante.

I.4 Influence des éléments inorganiques lors de la dégradation de la biomasse

Les teneurs en cendres peuvent varier de moins de 1% à plus de 25% selon le type de biomasse. Ces cendres sont en majorité constituées d'Al, Ca, Fe, K, Mg, Na et Si, avec quelques traces de S, P, Cl et Mn sous forme d'oxydes, de silicates, de carbonates, de sulfates, de chlorures et de phosphates [51]. Dans la biomasse, la plupart des matières minérales se trouve sous forme d'espèces inorganiques (tels que le K, Na, Ca) liées à des espèces organiques ou sous forme de sels à l'intérieur de la structure anatomique de la biomasse [52].

Les matières minérales peuvent affecter significativement les mécanismes de pyrolyse de la biomasse, changeant la composition et le rendement des produits de thermodégradation.

La déminéralisation et/ou l'imprégnation de la biomasse avec différents minéraux sont des méthodes largement utilisées dans la littérature pour étudier ces effets.

Selon Di Blasi *et al.* [53], des quantités importantes de minéraux dans la biomasse favorisent une augmentation du rendement en solide et en gaz lors de la pyrolyse au détriment de la phase liquide, tandis que le contraire a été observé après déminéralisation. Des résultats similaires ont été obtenus [51,52,54] lors de la pyrolyse de différentes biomasses. Nik-Azar *et al.* [52] ont étudié l'effet de la matière minérale sur les rendements des produits de pyrolyse d'une essence de bois et ont trouvé que les échantillons déminéralisés conduisent à un rendement plus élevé en condensables, tandis que ceux qui ont été imprégnés avec du K ou du Na présentent une réduction d'environ 50% du rendement en espèces condensables.

Parmi les métaux présents dans la biomasse, le potassium est l'espèce inorganique qui semble avoir la plus grande influence sur les mécanismes de dégradation thermique [24,55–57]. Son rôle catalytique dans la réduction de la perte de masse et la formation de solide au détriment des espèces condensables est bien établi dans le cas des conditions de pyrolyse ($>400^{\circ}\text{C}$) [58–60]. Cependant, des études réalisées à des températures inférieures à 300°C [61,62] ont montré un comportement opposé : l'ajout de K favorise la perte de masse, tandis que l'élimination de K de la biomasse par déminéralisation inhibe la dégradation, favorisant ainsi la formation de produit solide. Comme conséquence pratique, les auteurs suggèrent l'utilisation de temps de séjour plus courts pour des biomasses ayant de fortes concentrations en K.

Etant donné que les études réalisées à des températures inférieures à 300°C n'ont pas déterminé l'effet de la présence de K sur la composition et le rendement en espèces condensables, des études sont encore nécessaires pour comprendre cette influence dans la gamme de température de la torréfaction (entre 200°C et 300°C). Certains aspects sur cette influence sont déjà établis pour les conditions opératoires de pyrolyse ($>400^{\circ}\text{C}$) et sont présentés dans la section suivante.

Effet du potassium sur la dégradation thermique et les produits de dégradation

L'effet catalytique du potassium lors de la pyrolyse ($>400^{\circ}\text{C}$) est caractérisé par la réduction de la température initiale de décomposition de la biomasse, la diminution de la température correspondante au pic de dégradation, ainsi que par une augmentation de la production de solide [63]. Une diminution légère de la vitesse maximale de dégradation a été

rapportée par Eom *et al.* [64]. Afin de comprendre l'influence du K lors de la pyrolyse, plusieurs études ont été menées sur les polymères constituant la biomasse (cellulose, hémicelluloses et lignine) [18,54,55,57,63,65–68].

Le dérivé de la perte de masse de la biomasse lors de la pyrolyse présente un pic correspondant à la décomposition des hémicelluloses (entre 200 et 300°C), et un autre dû à la décomposition de la cellulose (entre 300 et 400°C). Ce comportement classique a été observé par Yang *et al.* [54] lors de la pyrolyse de coques de palmier, avec un pic de dégradation à 270°C et un autre à 350°C. Après addition de K_2CO_3 , le profil présente un seul pic à environ 270°C, suggérant que la dégradation de la cellulose a été décalée à une gamme de température plus faible, coïncidant avec celle des hémicelluloses. Ils ont également montré que l'ajout de K_2CO_3 à la cellulose pure a entraîné un décalage de sa décomposition vers des températures plus faibles ($\approx 260^\circ C$), une faible masse se dégradant tout de même à 320°C. Ce résultat a donc confirmé ceux obtenus avec la cellulose contenue dans la biomasse. La vitesse maximale de dégradation a été réduite et le rendement en produit solide a fortement augmenté en présence de K. Cette augmentation de production de char peut s'expliquer par la promotion des réactions de repolymérisation, catalysées par le K [55,65].

Afin d'analyser en détail le rôle du K lors de la pyrolyse de la cellulose, Yang *et al.* [54] ont étudié l'influence du K_2CO_3 sur la pyrolyse de la cellulose en y ajoutant du sel en différentes concentrations (0, 0,56, 2,84 et 5,60 % m) et ont observé différents comportements en fonction de la gamme de température considérée (220-315°C ou 315-390°C). Pour la gamme de 220-315°C, la perte de masse a augmenté avec l'augmentation de la teneur en K, tandis que le comportement inverse a été observé dans la gamme 315-390°C. Cela est cohérent avec l'augmentation de la perte de masse lorsque la teneur en K augmente dans la biomasse lors de la pyrolyse en dessous de 300°C observée par Shoulaifar *et al.* [62] et Saleh *et al.* [61]. Des analyses thermogravimétriques en conditions isothermes menées au-dessous de 300°C par Shoulaifar *et al.* [62] ont montré une augmentation de la vitesse maximale de dégradation avec l'augmentation de la teneur en K de la biomasse (ajouté sous la forme de KCl), conduisant à la réduction du produit solide. L'étude de Saleh *et al.* [61] a également montré que la présence de K a favorisé la perte de masse des échantillons imprégnés avec K_2CO_3 et KCl, réduisant le rendement en produit solide à 200°C et également à 300°C.

Au-delà de favoriser la formation de solide lors de la pyrolyse ($>400^\circ C$), la présence de potassium favorise la formation de gaz permanents et réduit le rendement en condensables,

inhibant fortement la formation de levoglucosan et conduisant à la formation de composés légers [36].

Comme décrit dans la section I.3.1, le mécanisme classique de décomposition de la cellulose pure (sans inorganiques) est la transglycosylation, qui conduit à la rupture des liaisons glycosidiques, ayant comme résultat la dépolymérisation de la chaîne de cellulose avec la formation de levoglucosan comme produit principal. Cependant, avec la présence de potassium, soit naturel soit ajouté à la biomasse, d'autres mécanismes vont intervenir lors de la dégradation de la cellulose.

Yang *et al.* [36] ont proposé que l'interaction des ions métalliques comme K et Ca avec le cycle pyranose de la cellulose induit la rupture des liaisons C-C et C-O-C par réduction des énergies d'activation, amenant à l'ouverture du cycle et générant différents produits comme du glycolaldéhyde, de l'acétol, du CO₂, de l'acide acétique, de l'acide formique etc. Patwardhan *et al.* [57] ont également montré que le potassium favorise la formation directe d'espèces de faibles poids moléculaires à partir de la cellulose et ont attribué ce résultat à la réduction de l'énergie d'activation des réactions nécessaires pour ouvrir le cycle pyranose. Cette augmentation des émissions de produits légers a été accompagnée d'une forte réduction de la production de levoglucosan. Ces auteurs, ainsi que Yang *et al.* [36], ont donc conclu que le levoglucosan et les composés tels que le CO₂, le glycolaldéhyde, l'acide acétique, sont produits par deux réactions parallèles et compétitives. L'une catalysée par des ions métalliques, favorisant la rupture des cycles pyranose conduisant à la formation de différents composés en fonction de la position de la rupture (le glycolaldéhyde, par exemple, peut être formé par la rupture des liaisons C3-C4 et C1-C2 et l'acétol par rupture de C5-O5 et C3-C4) ; l'autre par dépolymérisation via transglycosylation générant le levoglucosan. D'après ces conclusions, Yang *et al.* [36] ont proposé un mécanisme conceptuel pour la pyrolyse de la biomasse avec différentes teneurs en K ou Ca. Ce mécanisme est montré dans la figure I.9.

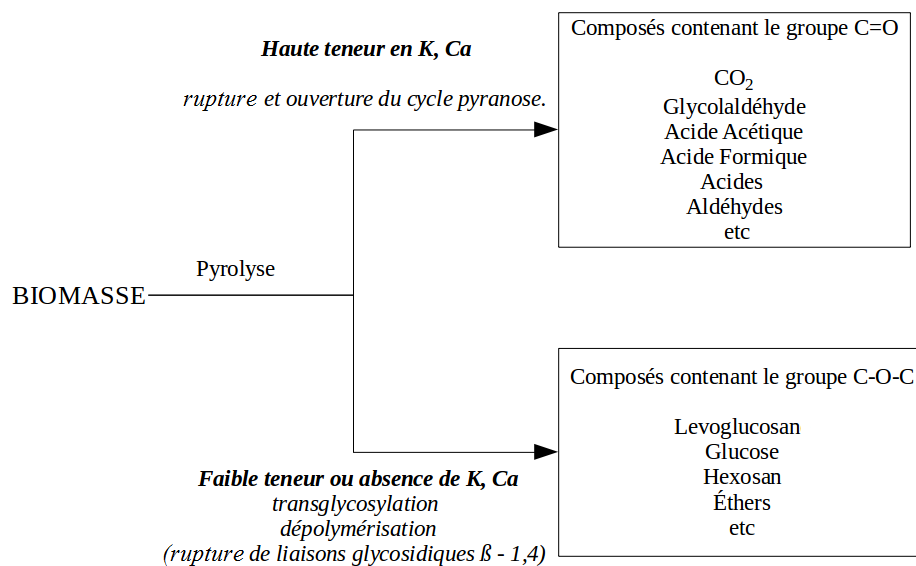


Figure I.9. Mécanisme conceptuel de la pyrolyse de la biomasse en présence ou en absence de K et Ca [36].

L'effet de la présence d'inorganiques lors de la dégradation thermique des hémicelluloses a fait l'objet d'un nombre réduit d'études et, par conséquent, l'effet catalytique du K est moins bien compris que pour la cellulose.

Comme décrit dans la section I.3.2, les hémicelluloses peuvent présenter des voies de pyrolyse concurrentes similaires à la cellulose : dépolymérisation, déshydratation et rupture des cycles furanose et pyranose, délivrant des espèces oxygénées légères [44].

Patwardhan *et al.* [44] ont étudié la distribution des produits de la pyrolyse (500°C) des hémicelluloses issues de *Panicum virgatum* imprégnées avec du KCl et ont observé que l'addition du sel a favorisé les ouvertures de cycles (avec la formation de gaz non-condensables et composés oxygénés légers) et les réactions de déshydratation (formation de furfural et produit solide). Ces deux réactions seraient en compétition avec la dépolymérisation (formation d'anhydro xylose et xylose) et les réactions de déshydratations simples (formation de dianhydro xyloses). En résumé, comme pour la cellulose, l'addition de K a favorisé la formation de solide et de composés légers tels que CO_2 , acide acétique et acétaldéhyde au détriment de la formation d'anhydrosucres issus de la dépolymérisation. Contrairement à la cellulose, l'addition de K a inhibé la formation d'acide formique et d'acétol. Les auteurs avancent que ce résultat peut être dû à des réactions compétitives de formation de char et CO_2 .

Hao *et al.*[69] et Yang *et al.* [54] ont montré également que l'addition de potassium aux hémicelluloses favorise la formation de solide tandis que Jensen *et al.*[60] et Nowakowski et Jones [55] n'ont pas observé d'influence de l'addition de potassium sur le rendement solide du xylane lors de la pyrolyse. Ces auteurs ont spéculé que, en raison de la teneur importante en métal alcalin du xylane, l'impact d'une addition supplémentaire de K serait faible.

Selon Agblevor *et al.* [70], l'activité des éléments inorganiques est dépendante du nombre de sites actifs disponibles dans la biomasse et les réactions qui entraînent la formation de char sont initiées à partir de ces sites. Ainsi, une fois que ces sites sont saturés, l'excès de K ne participe pas à ces réactions. Ces auteurs ont conclu que les inorganiques (K ou Ca) semblent être de centres de réaction, et le char formé lors de la pyrolyse recouvre la surface des particules des inorganiques au fur et à mesure de la réaction et la ralentit jusqu'à ce qu'elle s'arrête.

L'influence des inorganiques sur les réactions de dépolymérisation et fragmentation de la lignine n'est pas bien établie [50]. Parmi les trois polymères, la lignine semble être la moins affectée par la présence du K quant à la perte de masse et au rendement en gaz non-condensables [60]. En général, les études montrent des augmentations faibles à modérées du rendement en solide, généralement attribuées à des réactions de repolymérisation, catalysées par le K [55,65] ou parfois, aucune altération de rendement, comme dans l'étude de Yang *et al.* [54].

Concernant l'effet du K sur la spéciation chimique des produits de dégradation, les études sont encore plus rares. Peng *et al.* [18] ont trouvé une augmentation du rendement en CO₂ et une légère réduction du rendement en liquides organiques lors de la pyrolyse de lignine avec l'ajout de 10 et 20% de K₂CO₃. La présence de K a stimulé la production de guaiacol (espèce chimique identifiée comme dominante dans les liquides organiques) et syringol et a réduit celle de la vanilline. Nowakowski *et al.* [55] ont comparé les produits issus de la pyrolyse de la lignine pure et imprégnée avec de l'acétate de potassium et ont observé que l'eugénol, 4-ethyl-2-methoxy-phenol, 3,4-dimethoxyphenol, 4-hydroxy-3,5-dimethoxy-benzaldehyde et aspidinol n'ont pas été détectés pour les échantillons imprégnés avec du K.

Même si quelques travaux montrent des tendances relatives à l'effet catalytique du K lors de la pyrolyse de la lignine, des études sont encore nécessaires pour comprendre les mécanismes impliqués dans le changement observés.

I.5 Synthèse

En résumé, la pyrolyse de la cellulose consiste en deux voies compétitives : dépolymérisation par la rupture des liaisons glycosidiques β -1,4 via transglycosylation, ayant du levoglucosan comme produit principal et fragmentation de cycle, générant des espèces oxygénées légères. En présence de K, la fragmentation avec l'ouverture de cycle de la cellulose (isolée ou au sein de la biomasse) est favorisée au détriment de la dépolymérisation. Ainsi, la formation de produits comme le CO_2 , le glycolaldéhyde, l'acide acétique, l'acide formique etc. est favorisée au détriment de la production de levoglucosan. La littérature montre que le K catalyse les réactions de formation de char lors de la pyrolyse ($>400^\circ\text{C}$). Cependant, des études menées en dessous de 300°C montrent une augmentation de la perte de masse en présence de K, réduisant le rendement en solide. Ainsi, pour des procédés conduits dans des gammes de température en dessous de 300°C , des temps de séjours plus courts ou de températures plus faibles pourraient être utilisés pour arriver à la perte de masse cible lorsque le K est ajouté. Ceci est un exemple de l'importance de la compréhension de la dégradation thermique des biopolymères pour la conception des procédés et l'adéquation des matières premières.

Les hémicelluloses présentent des voies de pyrolyse compétitives similaires à la cellulose, consistant en la dépolymérisation, la déshydratation et la rupture des cycles furanose et pyranose. Ainsi, comme pour la cellulose, l'addition de K favorise la formation de solide, de CO_2 , d'acide acétique et d'autres produits légers au détriment de la formation d'anhydrosucres issus de la dépolymérisation.

Les études montrent des augmentations légères à modérées du rendement en solide lors de la dégradation de la lignine en présence de K, généralement attribuées à des réactions de repolymérisation, catalysées par ce métal. Le K favorise la formation de certaines espèces condensables par exemple du guaiacol et du syringol lors de la pyrolyse de la lignine isolée et également lors de la pyrolyse de la biomasse imprégnée avec du K.

L'analyse de la littérature a montré que l'influence du K lors de la dégradation thermique est mieux déterminé pour la cellulose que pour les hémicelluloses et la lignine et que cette influence a été examinée principalement à des températures plus élevées que celles de la torréfaction. Dans les conditions de torréfaction ($<300^\circ\text{C}$), à notre connaissance, l'effet du K sur les espèces condensables n'a pas été encore analysé.

Références bibliographiques

- [1] Parlement européen et Conseil de l'Union Européenne, DIR2009/28/CE-Directive relative à la promotion de l'utilisation de l'énergie produite à partir de sources renouvelables et modifiant puis abrogeant les directives 2001/77/CE et 2003/30/CE, J. Off. l'Union Eur. 2008 (2009) 16–62.
- [2] K.J. Ptasiński, Bioenergy Systems, in: *Effic. Biomass Energy*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2016: pp. 1–36. doi:10.1002/9781119118169.ch1.
- [3] Z.M. Gusiatiński, A. Pawłowski, Biomass for fuels - classification and composition, in: *Biomass for Biofuels*, CRC Press, 2016: pp. 15–36. doi:10.1201/9781315226422-4.
- [4] W.-H. Chen, J. Peng, X.T. Bi, A state-of-the-art review of biomass torrefaction, densification and applications, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 44 (2015) 847–866. doi:10.1016/j.rser.2014.12.039.
- [5] P. McKendry, Energy production from biomass (part 1): overview of biomass, *Bioresour. Technol.* 83 (2002) 37–46. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00118-3.
- [6] A. Saddawi, J.M. Jones, A. Williams, C. Le Coeur, Commodity fuels from biomass through pretreatment and torrefaction: Effects of mineral content on torrefied fuel characteristics and quality, *Energy and Fuels.* 26 (2012) 6466–6474. doi:10.1021/ef2016649.
- [7] G. Tsoumis, *Wood as Raw Material: Source, Structure, Chemical Composition, Growth, Degradation and Identification*, Elsevier Science, 2013.
- [8] J.O. Brito, L.E.G. Barrichelo, Considerações sobre a produção de carvão vegetal com madeiras da Amazônia, *Série Técnica.* 2 (1981) 1–25.
- [9] P. Bajpai, Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Biofuel Production, *Green Chem. Sustain.* 34 (2016) 86. doi:10.1007/978-981-10-0687-6.
- [10] U.G. M.A. Usmani, I. Khan, A. Haque, A.H. Bhat, D. Mondal, Lignocellulosic Fibre and Biomass-Based Composite Materials: Processing, Properties and Applications Biomass based Composites from different Sources: Properties, Characterization and Transforming Biomass with Ionic Liquids, in: M. Jawaid, P.M. Tahir, N. Saba (Eds.), *Lignocellul. Fibre Biomass-Based Compos. Mater. Process. Prop. Appl.*, Elsevier Science, 2017: pp. 45–94.
- [11] Phyllis2, database for biomass and waste, (n.d.). <https://www.ecn.nl/phyllis2>.
- [12] F. Kollmann, W. a Cote, *Principles of wood science and technology*, 1968. doi:10.1097/00010694-194311000-00010.
- [13] W. Klemm, D. Philipp, B. Heinze, T. Heinze, U. and Wagenknecht, General Considerations on Structure and Reactivity of Cellulose: Section 2.1–2.1.4, in: *Compr. Cellul. Chem.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, FRG, 1998: pp. 9–29. doi:10.1002/3527601929.ch2a.
- [14] D. Fengel, G. Wegener, *Wood: chemistry, ultrastructure, reactions*, De Gruyter, 1983.
- [15] E. Sjöström, *Wood Chemistry: Fundamentals and Applications*, 2nd ed., Academic Press, 1993.
- [16] J. Rojas, M. Bedoya, Y. Ciro, Current Trends in the Production of Cellulose Nanoparticles and Nanocomposites for Biomedical Applications, in: M. Poletto, H.L.O.

- Junior (Eds.), *Cellul. - Fundam. Asp. Curr. Trends*, InTech, Rijeka, 2015. doi:10.5772/61334.
- [17] K. Candelier, *Caractérisation des transformations physico-chimiques intervenant lors de la thermodégradation du bois. Influence de l'intensité de traitement, de l'essence et de l'atmosphère*, Université de Lorraine, 2013.
- [18] C. Peng, G. Zhang, J. Yue, G. Xu, Pyrolysis of lignin for phenols with alkaline additive, *Fuel Process. Technol.* 124 (2014) 212–221. doi:10.1016/j.fuproc.2014.02.025.
- [19] R.M. Rowell, *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites*, 2nd ed., CRC Press, 2005.
- [20] D.K. Shen, S. Gu, K.H. Luo, S.R. Wang, M.X. Fang, The pyrolytic degradation of wood-derived lignin from pulping process, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 6136–6146. doi:10.1016/j.biortech.2010.02.078.
- [21] J.S. Kim, Production, separation and applications of phenolic-rich bio-oil - A review, *Bioresour. Technol.* 178 (2015) 90–98. doi:10.1016/j.biortech.2014.08.121.
- [22] H. Li, Y. Qu, J. Xu, Microwave-Assisted Conversion of Lignin, in: Z. Fang, R.L. Smith Jr., X. Qi (Eds.), *Prod. Biofuels Chem. with Microw.*, Springer Netherlands, Dordrecht, 2015: pp. 61–82. doi:10.1007/978-94-017-9612-5_4.
- [23] F. Guo, W. Shi, W. Sun, X. Li, F. Wang, J. Zhao, Y. Qu, Differences in the adsorption of enzymes onto lignins from diverse types of lignocellulosic biomass and the underlying mechanism, *Biotechnol. Biofuels.* 7 (2014) 38. doi:10.1186/1754-6834-7-38.
- [24] E. Jakab, Analytical Techniques as a Tool to Understand the Reaction Mechanism, in: E.A. Pandey, T. Bhaskar, M. Stocker, R.K. Sukumaran (Eds.), *Recent Adv. Thermochem. Convers. Biomass*, 1st Editio, Elsevier, 2015: pp. 73–106. doi:http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-63289-0.00003-X.
- [25] P.J. de Wild, H. den Uil, J.H. Reith, J.H.A. Kiel, H.J. Heeres, Biomass valorisation by staged degasification, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 85 (2009) 124–133. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2008.08.008.
- [26] K. Raveendran, A. Ganesh, K.C. Khilar, Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components, *Fuel.* 75 (1996) 987–998. doi:http://dx.doi.org/10.1016/0016-2361(96)00030-0.
- [27] H. Yang, R. Yan, H. Chen, C. Zheng, D.H. Lee, D.T. Liang, In-Depth Investigation of Biomass Pyrolysis Based on Three Major Components: Hemicellulose, Cellulose and Lignin, *Energy & Fuels.* 20 (2006) 388–393. doi:10.1021/ef0580117.
- [28] S. Wang, X. Guo, K. Wang, Z. Luo, Influence of the interaction of components on the pyrolysis behavior of biomass, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 91 (2011) 183–189. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2011.02.006.
- [29] W.H. Chen, P.C. Kuo, Torrefaction and co-torrefaction characterization of hemicellulose, cellulose and lignin as well as torrefaction of some basic constituents in biomass, *Energy.* 36 (2011) 803–811. doi:10.1016/j.energy.2010.12.036.
- [30] C. Couhert, J.-M. Commandre, S. Salvador, Is it possible to predict gas yields of any biomass after rapid pyrolysis at high temperature from its composition in cellulose, hemicellulose and lignin?, *Fuel.* 88 (2009) 408–417.

- doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2008.09.019>.
- [31] T. Nocquet, C. Dupont, J.-M. Commandre, M. Grateau, S. Thiery, S. Salvador, Volatile species release during torrefaction of wood and its macromolecular constituents: Part 1 – Experimental study, *Energy*. 72 (2014) 180–187. doi:<https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.02.061>.
- [32] T. Nocquet, C. Dupont, J.-M. Commandre, M. Grateau, S. Thiery, S. Salvador, Volatile species release during torrefaction of biomass and its macromolecular constituents: Part 2 – Modeling study, *Energy*. 72 (2014) 188–194. doi:<https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.05.023>.
- [33] F. Shafizadeh, Chemistry of Pyrolysis and Combustion of Wood, *Prog. Biomass Convers.* 3 (1982) 51–76. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-535903-0.50006-4>.
- [34] J. Bousquet, Thermal data for natural and synthetic fuels, *Can. J. Chem. Eng.* 83 (2005) 389. doi:10.1002/cjce.5450830230.
- [35] A.G.W. Bradbury, Y. Sakai, F. Shafizadeh, A kinetic model for pyrolysis of cellulose, *J. Appl. Polym. Sci.* 23 (1979) 3271–3280. doi:10.1002/app.1979.070231112.
- [36] C.Y. Yang, X.S. Lu, W.G. Lin, X.M. Yang, J.Z. Yao, TG-FTIR Study on Corn Straw Pyrolysis-influence of Minerals, *Chem. Res. Chinese Univ.* 22 (2006) 524–532. doi:10.1016/S1005-9040(06)60155-4.
- [37] L.E. Wise, E.C. Jahn, *Wood chemistry*. 1, 2nd ed., Reinhold Publishing Corporation, 1952.
- [38] W.F. Shafizadeh, F. ; DeGroot, Combustion characteristics of cellulosic fuels., in: D.A. Shafizadeh, F. ; Sarkanen, K. V. ; Tillman (Ed.), *Uses Prop. Carbohydrates Lignins*, Academic Press, 1976: pp. 1–17.
- [39] Z. Wang, A.G. McDonald, R.J.M. Westerhof, S.R.A. Kersten, C.M. Cuba-Torres, S. Ha, B. Pecha, M. Garcia-Perez, Effect of cellulose crystallinity on the formation of a liquid intermediate and on product distribution during pyrolysis, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 100 (2013) 56–66. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2012.11.017>.
- [40] W. Hill, B. Park, W. Way, Kinetics and mechanisms of the low-temperature degradation of cellulose, (1994) 26–56.
- [41] S. Wang, G. Dai, B. Ru, Y. Zhao, X. Wang, G. Xiao, Z. Luo, Influence of torrefaction on the characteristics and pyrolysis behavior of cellulose, *Energy*. 120 (2017) 864–871. doi:10.1016/j.energy.2016.11.135.
- [42] S.H. Cabradilla, K. E.; Zeronian, Influence of crystallinity on the thermal properties of cellulose, in: D.A. Shafizadeh, Fred; Sarkanen, K.V. ; Tillman (Ed.), *Therm. Uses Prop. Carbohydrates Lignins*, Academic Press, 1976: pp. 73–96.
- [43] K. Werner, L. Pommer, M. Broström, Thermal decomposition of hemicelluloses, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 110 (2014) 130–137. doi:10.1016/j.jaap.2014.08.013.
- [44] P.R. Patwardhan, R.C. Brown, B.H. Shanks, Product distribution from the fast pyrolysis of hemicellulose, *ChemSusChem*. 4 (2011) 636–643. doi:10.1002/cssc.201000425.
- [45] M. Brebu, C. Vasile, Thermal degradation of lignin—a review, *Cellul. Chem. Technol.* 44 (2010) 353–363. [http://www.cellulosechemtechnol.ro/pdf/CCT9\(2010\)/P.353-363.pdf](http://www.cellulosechemtechnol.ro/pdf/CCT9(2010)/P.353-363.pdf).

- [46] S. Wang, Z. Luo, C.S.P. Media, *Pyrolysis of Biomass*, De Gruyter, 2017.
- [47] Q. Liu, S. Wang, Y. Zheng, Z. Luo, K. Cen, Mechanism study of wood lignin pyrolysis by using TG–FTIR analysis, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 82 (2008) 170–177. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2008.03.007.
- [48] M.R. Pelaez-Samaniego, V. Yadama, M. Garcia-Perez, E. Lowell, A.G. McDonald, Effect of temperature during wood torrefaction on the formation of lignin liquid intermediates, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 109 (2014) 222–233. doi:10.1016/j.jaap.2014.06.008.
- [49] J.A. Caballero, J.A. Conesa, R. Font, A. Marcilla, Pyrolysis kinetics of almond shells and olive stones considering their organic fractions, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 42 (1997) 159–175. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0165-2370(97)00015-6.
- [50] P.R. Patwardhan, R.C. Brown, B.H. Shanks, Understanding the fast pyrolysis of lignin, *ChemSusChem*. 4 (2011) 1629–1636. doi:10.1002/cssc.201100133.
- [51] K. Raveendran, A. Ganesh, K.C. Khilar, Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics, *Fuel*. 74 (1995) 1812–1822. doi:10.1016/0016-2361(95)80013-8.
- [52] M. Nik-Azar, M.R. Hajaligol, M. Sohrabi, B. Dabir, Mineral matter effects in rapid pyrolysis of beech wood, *Fuel Process. Technol.* 51 (1997) 7–17. doi:10.1016/S0378-3820(96)01074-0.
- [53] C. Di Blasi, C. Branca, G. D’Errico, Degradation characteristics of straw and washed straw, *Thermochim. Acta*. 364 (2000) 133–142. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6031(00)00634-1.
- [54] H. Yang, R. Yan, H. Chen, C. Zheng, D.H. Lee, D.T. Liang, Influence of mineral matter on pyrolysis of palm oil wastes, *Combust. Flame*. 146 (2006) 605–611. doi:10.1016/j.combustflame.2006.07.006.
- [55] D.J. Nowakowski, J.M. Jones, Uncatalysed and potassium-catalysed pyrolysis of the cell-wall constituents of biomass and their model compounds, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 83 (2008) 12–25. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2008.05.007.
- [56] A. Saddawi, J.M. Jones, A. Williams, Influence of alkali metals on the kinetics of the thermal decomposition of biomass, *Fuel Process. Technol.* 104 (2012) 189–197. doi:10.1016/j.fuproc.2012.05.014.
- [57] P.R. Patwardhan, J. a. Satrio, R.C. Brown, B.H. Shanks, Influence of inorganic salts on the primary pyrolysis products of cellulose, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 4646–4655. doi:10.1016/j.biortech.2010.01.112.
- [58] S.W. Banks, D.J. Nowakowski, A. V. Bridgwater, Impact of Potassium and Phosphorus in Biomass on the Properties of Fast Pyrolysis Bio-oil, *Energy & Fuels*. (2016) acs.energyfuels.6b01044. doi:10.1021/acs.energyfuels.6b01044.
- [59] D.J. Nowakowski, J.M. Jones, R.M.D. Brydson, A.B. Ross, Potassium catalysis in the pyrolysis behaviour of short rotation willow coppice, *Fuel*. 86 (2007) 2389–2402. doi:10.1016/j.fuel.2007.01.026.
- [60] A. Jensen, K. Dam-Johansen, M.A. Wójtowicz, M.A. Serio, TG-FTIR Study of the Influence of Potassium Chloride on Wheat Straw Pyrolysis, *Energy & Fuels*. 12 (1998) 929–938. doi:10.1021/ef980008i.
- [61] S.B. Saleh, B.B. Hansen, P.A. Jensen, K. Dam-Johansen, Influence of biomass

- chemical properties on torrefaction characteristics, *Energy and Fuels*. 27 (2013) 7541–7548. doi:10.1021/ef401788m.
- [62] T. Khazraie Shoulaifar, N. Demartini, O. Karlström, M. Hupa, Impact of organically bonded potassium on torrefaction: Part 1. Experimental, *Fuel*. 165 (2016) 544–552. doi:10.1016/j.fuel.2015.06.024.
- [63] Y. Le Brech, T. Ghislain, S. Leclerc, M. Bouroukba, A. Dufour, Effect of Potassium on the Mechanisms of Biomass Pyrolysis Studied using Complementary Analytical Techniques, (2016) 1–11. doi:10.1002/cssc.201501560.
- [64] I.Y. Eom, J.Y. Kim, T.S. Kim, S.M. Lee, D. Choi, I.G. Choi, J.W. Choi, Effect of essential inorganic metals on primary thermal degradation of lignocellulosic biomass, *Bioresour. Technol.* 104 (2012) 687–694. doi:10.1016/j.biortech.2011.10.035.
- [65] P. Rutkowski, Pyrolysis of cellulose, xylan and lignin with the K₂CO₃ and ZnCl₂ addition for bio-oil production, *Fuel Process. Technol.* 92 (2011) 517–522. doi:10.1016/j.fuproc.2010.11.006.
- [66] A. Trendewicz, R. Evans, A. Dutta, R. Sykes, D. Carpenter, R. Braun, Evaluating the effect of potassium on cellulose pyrolysis reaction kinetics, *Biomass and Bioenergy*. 74 (2015) 15–25. doi:10.1016/j.biombioe.2015.01.001.
- [67] H. Yang, R. Yan, H. Chen, D.H. Lee, C. Zheng, Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis, *Fuel*. 86 (2007) 1781–1788. doi:10.1016/j.fuel.2006.12.013.
- [68] M. Nishimura, S. Iwasaki, M. Horio, The role of potassium carbonate on cellulose pyrolysis, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 40 (2009) 630–637. doi:10.1016/j.jtice.2009.05.005.
- [69] Q. Hao, B. Li, L. Liu, Z. Zhang, B. Dou, C. Wang, Effect of potassium on pyrolysis of rice husk and its components, *J. Fuel Chem. Technol.* 43 (2015) 34–41. doi:10.1016/S1872-5813(15)60006-8.
- [70] R.J. Agblevor, F A; Besler, S; Evans, Inorganic compounds in biomass feedstocks: their role in char formation and effect on the quality of fast pyrolysis oil, in: NREL-CP-430-7215; National Renewable Energy Laboratory (Ed.), Biomass Pyrolysis Oil Prop. Combust., Golden, CO, Estes Park, Colorado, 1994: pp. 77–89.

Chapitre II

Torréfaction de la biomasse

Chapitre II Torréfaction de la biomasse

II.1 Définition et généralités

La torréfaction est un procédé usuellement opéré entre 200 et 300°C sous atmosphère inerte. Elle est souvent qualifiée de pyrolyse douce car la pyrolyse se déroule généralement à des températures supérieures à 400°C, habituellement en absence d'oxygène et à pression atmosphérique. Durant la torréfaction, les hémicelluloses sont les biopolymères les plus fortement dégradés [1–3]. Ce procédé peut être classé en fonction du niveau de température en torréfaction douce (200-235°C), torréfaction moyenne (235-275°C) et torréfaction sévère (275-300°C) [4,5].

La torréfaction permet de diminuer l'hygroscopicité et d'augmenter le contenu énergétique et la broyabilité de la biomasse [6] afin d'être utilisée efficacement comme combustible lors de sa conversion énergétique. La torréfaction est considérée comme une méthode de prétraitement ou pré-conditionnement de la biomasse et a été étudiée pour des applications en gazéification [2,7–9] et en combustion [10–12]. Dans un procédé de torréfaction classique, le produit solide représente généralement entre 90 et 70% de la masse initiale sèche de la biomasse ; la masse perdue est dégagée sous forme de gaz condensables et non-condensables [1] encore sous-exploités.

II.2 Le procédé de torréfaction et les produits formés

La biomasse est généralement chauffée à de faibles vitesses de chauffe (5-10°C.min⁻¹) jusqu'à la température cible de torréfaction (200-300°C), suivie d'un palier d'une durée variable de quelques minutes à plusieurs heures [13]. On considère usuellement que la torréfaction débute lorsque les biopolymères commencent à se dégrader (à environ 200°C). Cependant, selon le type de biomasse, la décomposition des biopolymères ainsi que d'autres événements peuvent débiter en-dessous de 200°C, même à des températures correspondantes à l'étape de séchage (100-130°C).

La décomposition de la biomasse ayant lieu en-dessous de 300°C peut être schématiquement décrite en deux grandes étapes [1,14,15] (Tableau II.1).

Tableau II-1. Evénements se déroulant lors de la décomposition de la biomasse en-dessous de 300°C.

<p>Entre 100 et 200°C, la biomasse se déshydrate, libérant de la vapeur d'eau et d'autres gaz et liquides, tels que du CO₂ et du CO et des composés extractibles (terpènes, tanins).</p>	<p>Aux alentours de 130°C, la vapeur d'eau et le CO₂ provenant des processus de déshydratation et de décarboxylation des carbohydrates (cellulose et hémicelluloses) sont détectés. La réticulation des chaînes (<i>cross-linking</i> inter chaînes, avec la production d'eau) permet la formation de solide.</p> <p>Entre 150 et 200°C, les composés extractibles naturels sont volatilisés.</p>
<p>Entre 200 et 300°C, les biopolymères commencent à subir une dégradation thermique importante et, en plus des gaz et des liquides indiqués précédemment, des quantités significatives de CO et d'espèces condensables (les acides formique, lactique et propionique, furfural, glycolaldéhyde, acétol et des quantités mineures de phénols) sont dégagées</p>	<p>Les réactions de déshydratation s'accroissent autour de 200°C et la dégradation des hémicelluloses et de la lignine est intensifiée.</p> <p>A partir de 250°C, la dépolymérisation de la cellulose entraîne la formation de levoglucosan. La majorité de l'acide acétique formé dans cette gamme de température peut être attribuée à l'hydrolyse des groupes acétyle du xylane. Bien que la cellulose soit moins décomposée que les autres biopolymères dans cette gamme de température, sa dégradation thermique peut être accélérée en présence de certains minéraux (K, Ca) et d'oxygène.</p>

Les réactions de déshydratation et décarboxylation impliquées dans la décomposition des hémicelluloses et de la cellulose lors de la torréfaction, mises en évidence par la formation d'eau et de CO₂, entraînent une réduction du ratio O/C de la biomasse. Ceci donne lieu à un solide torréfié ayant un pouvoir calorifique plus élevé que la biomasse d'origine [16–18]. La décomposition des biopolymères engendre également une hydrophobicité du matériau et une réduction des propriétés mécaniques de la biomasse due à la destruction de sa structure fibreuse, ce qui réduit l'énergie nécessaire au broyage, c'est-à-dire une amélioration de la broyabilité. Les principaux inconvénients de la biomasse pour l'usage en tant que combustible sont détaillés dans le tableau II.2. L'évènement ayant lieu lors de la torréfaction responsable pour l'atténuation de ces inconvénients ainsi que les propriétés du solide torréfié y sont aussi détaillés.

Tableau II-2. Améliorations des caractéristiques de la biomasse lors de la torréfaction.

Propriétés de la biomasse brute	Inconvénient pour l'usage comme combustible	Evènement se déroulant lors de la torréfaction entraînant l'amélioration des propriétés de la biomasse	Propriété de la biomasse torréfiée
<p>Caractère hygroscopique fort</p> <p>Caractère hydrophile fort</p> <p>Taux d'humidité élevé (entre 30-100%) selon le type de biomasse</p>	<p>Combustible coûteux pour le transport La biomasse a une teneur en humidité élevée et une densité énergétique faible par rapport aux combustibles fossiles, ce qui rend le transport coûteux [17].</p> <p>Combustible biodégradable La majorité des espèces de biomasses lignocellulosiques est sensible à l'attaque fongique, ce qui rend le stockage plus difficile [17].</p>	<p>La biomasse perd l'eau libre qui se dégage par évaporation et l'eau de réaction issue de la décomposition des biopolymères [1]. Grâce à la destruction de nombreux groupes OH de la cellulose par des réactions de déshydratation, la biomasse torréfiée perd la capacité de former des liaisons hydrogène avec de l'eau [1,17]. Cela confère le caractère hydrophobe de la biomasse torréfiée, facilitant son stockage et son usage dans des procédés de conversion thermochimique [16]. La réduction de la teneur en humidité entraîne par exemple une ignition plus rapide de la biomasse torréfiée lors de la combustion [10]. La réduction de la sensibilité à la dégradation biologique est directement liée à la dégradation de la cellulose et des hémicelluloses [19].</p>	<p>Caractère hygroscopique très faible</p> <p>Caractère hydrophobe</p> <p>Taux d'humidité faible (entre 1 et 6%) variant en fonction de la sévérité de la torréfaction [1]</p>
<p>Teneur en oxygène élevée (42-44% m, base sèche) qui se traduit par un pouvoir calorifique inférieur (PCI) relativement faible (17-19 MJ/kg) quand comparé aux charbon minéral (25 à 30 MJ/kg) ou au charbon végétal (≈ 30 MJ/kg) [1].</p>	<p>Combustible coûteux pour le transport dû à la faible densité énergétique</p> <p>La teneur en oxygène élevée rend la biomasse moins attractive pour les procédés de conversion thermochimique [15].</p>	<p>Des réactions de déshydratation et décarboxylation entraînent la formation d'eau et de CO_2, de même que d'autres réactions entraînent la formation d'espèces condensables à haute teneur en oxygène. Le ratio O/C et H/C du solide diminue, conduisant à l'augmentation du PCI [1]. Par exemple, après 15 min à 300°C le solide perd 40% de sa teneur originale en oxygène et seulement 11% de la teneur en carbone [18]. La réduction en oxygène est plus importante que celle en hydrogène dû au très faible dégagement des hydrocarbures, tels que le CH_4 et le C_2H_6 aux températures de torréfaction [3].</p> <p>La dégradation de la biomasse entraîne une diminution de la masse, mais la densité énergétique du solide devient supérieure à celle de la biomasse d'origine. Cela rend la biomasse plus attrayante pour le transport ainsi que pour les procédés de conversion tels que la combustion (amélioration de l'ignition) [20].</p>	<p>Teneur en oxygène entre 31-44% [3].</p> <p>PCI entre 20 to 24 MJ/kg selon la sévérité de la torréfaction [1].</p>

Propriétés de la biomasse brute	Inconvénient pour l'usage comme combustible	Evènement se déroulant lors de la torréfaction entraînant l'amélioration des propriétés de la biomasse	Propriété de la biomasse torréfiée
Structure fibreuse et composition hétérogène [4]	<p>Les différentes sources de biomasse ont des caractéristiques dépendantes de la variation climatique, de la saison de récolte et des conditions de stockage. Cette variabilité résulte en des propriétés non uniformes (humidité, pouvoir calorifique etc.), affectant de manière significative son utilisation en tant que combustible [4].</p> <p>Difficultés de broyage [3]</p>	<p>Lors de la torréfaction, l'humidité ainsi qu'une partie des matières volatiles et des hémicelluloses sont éliminées de la biomasse, produisant un solide de qualité plus uniforme [4]. Par exemple, des résidus de coupe de forêt, des bois de démolition ou des déchets de bois peuvent présenter des propriétés physiques et chimiques assez similaires après la torréfaction [3]. Cela facilite par exemple le contrôle de la combustion de la biomasse [4].</p> <p>Lors de la torréfaction, une partie des hémicelluloses est éliminée, le réseau polymère de la lignine est modifié et la cellulose est dépolymérisée entraînant une dégradation de la structure fibreuse de la biomasse [4]. Une modification des propriétés mécaniques de la biomasse est obtenue avec une réduction de l'énergie nécessaire au broyage. Après le broyage, la biomasse torréfiée présente une distribution granulométrique décalée vers les tailles de particules les plus faibles. Par ailleurs, ces particules sont plus sphériques, facilitant la manipulation de la poudre de biomasse et l'injection dans les réacteurs [3,21].</p>	<p>Propriétés homogènes (humidité, pouvoir calorifique).</p> <p>Broyabilité élevée</p> <p>Fluidisation améliorée</p>

Bien que la torréfaction soit considérée comme une méthode de prétraitement de la biomasse et soit étudiée pour des applications de production d'énergie dans des procédés de conversion thermochimique, plusieurs espèces condensables sont dégagées au cours de la réaction, lesquelles pourraient être potentiellement valorisées chimiquement. Ces composés, parfois brûlés pour l'obtention d'énergie, peuvent être valorisés soit comme produits à haute valeur ajoutée (par exemple la vanilline, syringol, guaiacol) soit comme des intermédiaires chimiques (comme l'acide acétique ou le furfural) [22–24]. Le 2-furanmethanol (alcool furfurylique) étant un produit chimique industriel de base bien établi et largement employé comme source de résines et colles [25] est un exemple de composé présentant un intérêt de valorisation. A noter qu'environ 62% du furfural produit à l'échelle mondiale chaque année (~300 kton/an) est converti en alcool furfurylique [26]. Les espèces condensables majeures produites lors de la torréfaction ainsi que le polymère à l'origine de leurs formations sont listées dans le tableau II.3.

Le rendement et la composition des produits de la torréfaction sont influencés par de nombreux facteurs tels que la composition de la biomasse, la température du réacteur, le temps de séjour et l'atmosphère de travail [13,23,27–31]. L'effet de la température et du temps de séjour est déjà bien établi. Plus la torréfaction est sévère (température et/ou temps de séjour élevés), plus la perte de masse des biopolymères est accentuée, ce qui favorise la formation d'espèces condensables et de gaz au détriment du solide torréfié.

En ce qui concerne l'effet de la composition de la biomasse, la présence de minéraux représente un des aspects les plus importants à considérer. Comme montré dans le chapitre I, cela a fait l'objet de plusieurs études dans des températures de pyrolyse ($>400^{\circ}\text{C}$), mais les études aux températures de torréfaction ($200\text{--}300^{\circ}\text{C}$) sont encore rares, ce qui a motivé ce travail. Par ailleurs, l'effet de l'atmosphère de travail sera discuté dans la section suivante.

Tableau II-3. Espèces condensables majeures formées lors de la torréfaction de la biomasse lignocellulosique et le biopolymère lié à sa formation¹ selon différentes études [32–37].

Espèce condensable	Cellulose	Hémicelluloses	Lignine
Formaldéhyde			
Acétaldéhyde			
Méthanol			
Acide formique			
Glycolaldéhyde			
Acide acétique			
1-hydroxy-2-propanone (acétol)			
Furfural			
2-furanmethanol (alcool furfurylique)			
2(5H)Furanone			
5-hydroxymethylfurfural			
Levoglucosan			
LAC ²			
DGP ³			
Phénol			
Phenol-2-methoxy (guaiacol)			
Phenol-2-methoxy-4-methyl			
2-methoxy-4-vinylphenol (4-vinylguaiacol)			
Eugenol			
2,6-dimethoxyphenol (syringol)			
Isoeugenol			
Vanillin			
Syringaldehyde			
Acetosyringone			

¹Quand le composé provient de la dégradation de plus d'un polymère, la couleur plus foncée représente la source principale.

²1-hydroxy-(1R)-3,6-dioxabicyclo[3.2.1]octan-2-one. ³1,4:3,6-dianhydro- α -D-glucopyranose

II.3 Torréfaction de la biomasse sous atmosphère non-inerte

La plupart des études portant sur la torréfaction de la biomasse ont été menées dans atmosphères inertes, qui, selon Neves *et al.* [38], évitent l'oxydation de la biomasse et l'interaction entre les gaz issus de la torréfaction et le gaz vecteur. Toutefois, Mei *et al.* [39] soulignent que l'utilisation de gaz inertes en grandes quantités dans les futures unités industrielles, même à l'échelle pilote, n'est pas réaliste du point de vue économique.

La torréfaction est un procédé globalement endothermique qui nécessite un apport énergétique extérieur. En fournir à faible coût est un facteur important pour l'industrialisation du procédé [40]. Uemura *et al.* [41] et Saadon *et al.* [42] signalent que l'utilisation des gaz de

combustion comme gaz vecteur et source de chaleur pourrait rendre le procédé plus viable économiquement.

La composition normale des gaz de combustion de la biomasse comprend du N_2 , H_2O , CO_2 et O_2 [43]. La présence d'oxygène dans le gaz étant considérée comme un problème potentiel [41] a motivé plusieurs travaux pour déterminer son effet sur la qualité du solide torréfié [13,31,39,42,44,45].

Wang *et al.* [45] ont étudié la torréfaction de sciure de bois sous atmosphère oxydante en ATG (0%, 3%, 6%, 10% et 21% d' O_2) ainsi que dans un réacteur à lit fluidisé (0%, 3% et 6% d' O_2) avec une perte de masse cible de 30% suivie d'une pelletisation. Ils ont observé une forte influence de la concentration d'oxygène sur la perte de masse de la biomasse. Les analyses ATG ont montré que le temps d'obtention d'une perte de masse de 30% est de 44, 28, 26, 21 et 14 min pour les atmosphères contenant respectivement 0%, 3%, 6%, 10% et 21% d' O_2 . Pour la même perte de masse (30%, avec différents couples température/temps de séjour), les teneurs en C, H, N et O et le pouvoir calorifique des échantillons torréfiés dans le réacteur à lit fluidisé en présence de 3 et 6% d' O_2 sont très similaires à ceux obtenus sous azote. Ils ont montré que les propriétés des pellets produits (densité, consommation d'énergie pour la granulation, pouvoir calorifique) sont similaires à celles des pellets issus d'une torréfaction sous atmosphère inerte. Ils ont postulé qu'à une température donnée, l'oxygène dans l'atmosphère de torréfaction accélère la dégradation de la biomasse, probablement due à l'oxydation des biopolymères (principalement les hémicelluloses), cette oxydation se déroulant en parallèle de la pyrolyse. Enfin, ils ont conclu qu'il est possible d'utiliser des gaz vecteurs ayant jusqu'à 6% d' O_2 (comme les gaz de combustion) pour la torréfaction de la biomasse et ont considéré comme avantageuse la réduction du temps de torréfaction en présence d'oxygène.

Rousset *et al.* [29] ont étudié la variation des propriétés d'eucalyptus (échantillons de 10 mm × 40 mm × 80 mm) lors de la torréfaction à 240 et 280°C en présence de 2, 6, 10 et 21% d'oxygène. Ils ont signalé que la concentration d' O_2 n'a pas affecté de manière significative le rendement en solide et les propriétés de la biomasse torréfiée à 240°C. L'influence de l'augmentation de la concentration d' O_2 sur la diminution du rendement en solide à 280°C est plus marquée qu'à 240°C, mais elle n'était significative que pour la concentration de 21% d' O_2 . Ils ont recommandé l'utilisation d'atmosphères inertes pour les torréfactions menées à partir de 280°C.

Eseltine *et al.* [31] ont analysé l'effet de la présence de CO₂ lors de la torréfaction de deux essences de bois à 200, 220, 240, 260, 280 et 300°C et ont observé une perte de masse légèrement plus importante (entre 2 et 4%) par rapport au milieu inerte. La différence entre les deux atmosphères s'accroît lorsque la température de torréfaction augmente : sans différence significative pour les torréfactions menées à 200 et 220°C, entre 2-3% à 240°C et d'environ 4% à partir de 260°C. Ils ont également remarqué que la broyabilité du solide issu de la torréfaction sous CO₂ a augmenté par rapport à l'atmosphère inerte et ont observé une légère diminution du pouvoir calorifique. Suite à ces observations, les auteurs considèrent le CO₂ comme un gaz qui peut être utilisé lors de la torréfaction.

Mei *et al.* (2015) ont étudié la torréfaction du bois de cèdre dans un réacteur rotatif à l'échelle pilote pour différentes températures (200, 230, 260 et 290°C) sous atmosphère inerte et en présence d'un mélange simulant le gaz de combustion (6% O₂, 10% CO₂, 84% N₂). Ils ont observé que la torréfaction en présence de gaz de combustion intensifie la désoxygénation du solide par rapport au milieu inerte. La diminution plus importante du ratio O/C en présence de gaz de combustion a été attribuée à l'augmentation de la température in situ grâce aux réactions d'oxydation de la biomasse qui intensifient sa décomposition, résultant en un dégagement plus important en CO₂, CO et H₂O. Ils ont également observé que le nombre de particules plus petites après le broyage était plus important et la taille plus uniforme par rapport à la torréfaction sous azote. Ils ont attribué cela à l'oxydation des hémicelluloses et de la cellulose en plus de la réaction de décomposition ordinaire, ce qui intensifie la dégradation de la structure de la biomasse. Toutefois, ils ont conclu que pour la torréfaction en présence de gaz de combustion la température ne doit pas être supérieure à 260°C pour éviter des pertes excessives en rendement massique et énergétique.

Chen *et al.* [44] ont torréfié deux biomasses fibreuses (fibre de palmier à l'huile et fibre de noix de coco) et deux essences de bois (eucalyptus et *Cryptomeria japonica*) à 300°C durant 1h sous azote et en présence de 5, 10, 15 et 21% d'O₂ v/v. Les résultats indiquent que la biomasse fibreuse est plus sensible à la concentration en O₂ que la biomasse ligneuse et que l'augmentation de la teneur en oxygène diminue le rendement en solide. Dans l'ensemble, la biomasse ligneuse peut être torréfiée dans des environnements oxydants à des concentrations d'O₂ modérées, alors que la biomasse fibreuse est plus adaptée à la torréfaction sous atmosphère inerte en raison de faibles rendements massique et énergétique.

Ces études ont porté sur l'effet de l'atmosphère inerte ou oxydante sur la qualité du produit solide de la torréfaction, sans que les gaz émis ne soient vraiment considérés. Cela

montre que des études sont encore nécessaires pour expliquer l'influence de l'atmosphère de travail sur la production des gaz et d'espèces condensables durant la torréfaction.

II.4 Dégénération thermique de la biomasse lors de la torréfaction en atmosphère oxydante

Selon Su *et al.* [46] la gamme de perte de masse de la pyrolyse menée sous atmosphère inerte peut être divisée en trois étapes : déshydratation (dégagement de H_2O), dévolatilisation et carbonisation (Fig. II.1a). La perte de masse se produit principalement durant les deux premières étapes. Sous atmosphère oxydante, il existe également trois étapes dans les courbes de perte de masse, mais la plage de température et la perte de masse sont différentes du milieu inerte. Ils définissent ces trois étapes par une déshydratation, une pyrolyse (appelée oxydante) et une oxydation du char produit dans l'étape précédente (Fig. II.1b). Le deuxième pic de DTG observé lors d'une pyrolyse en présence d'oxygène ou d'une 'pyrolyse oxydante' (ou le premier, si l'expérience est menée avec une biomasse sèche) correspond à la pyrolyse classique qui se déroule simultanément à l'oxydation hétérogène des trois biopolymères [47]. Le dernier pic correspond à l'oxydation du char.

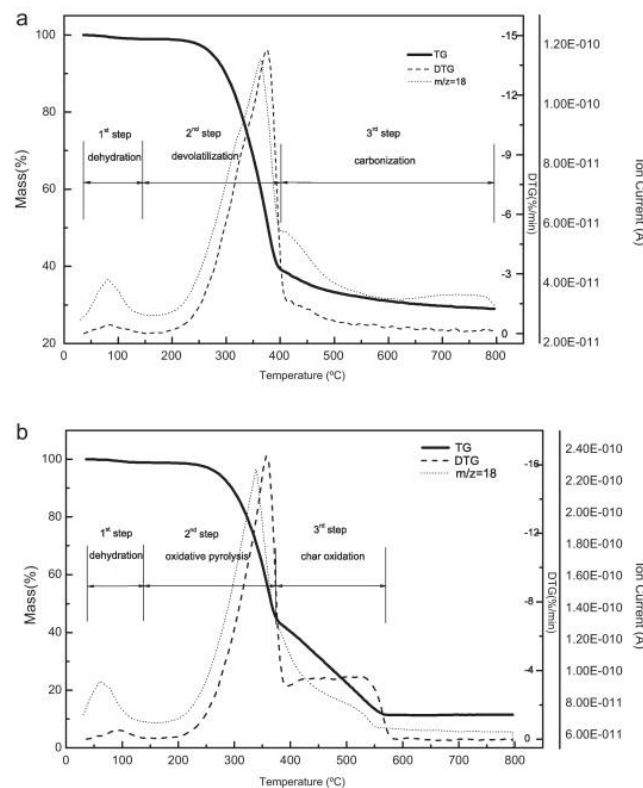


Figure II.1. Exemple de courbes TG et DTG d'une pyrolyse inerte (a) et oxydante (b) [46].

Selon Zhao *et al.* [48] lors de l'oxydation hétérogène typique des combustibles solides, l'oxygène diffuse à travers des pores des particules et est adsorbé sur les groupes fonctionnels des particules solides. La formation de groupes fonctionnels réactifs favorise la dégradation du solide, tout en libérant des gaz permanents et des espèces organiques condensables (Fig. II.2).

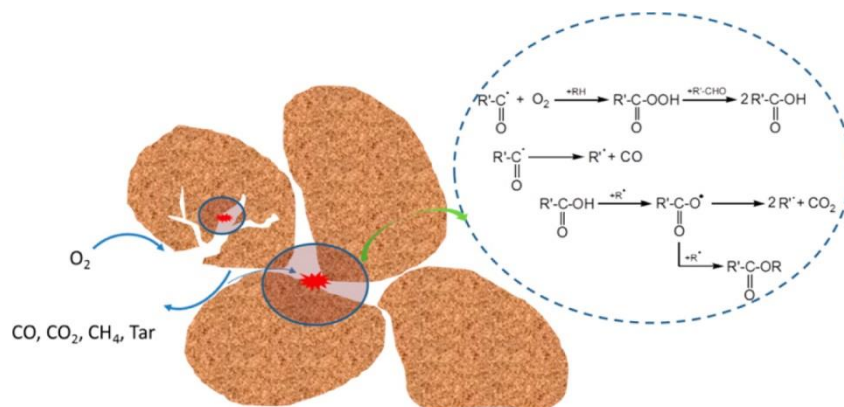


Figure II.2. Pyrolyse oxydante des particules d'un combustible solide [48].

D'après Prins *et al.* [49], la torréfaction de la biomasse peut être décrite en deux étapes : la première est représentée par la décomposition des hémicelluloses et est bien plus rapide que la deuxième, représentée par la décomposition de la cellulose.

Dans le cas de la torréfaction en présence d'oxygène, la dégradation se produit en deux réactions parallèles : la première correspond à la torréfaction proprement dite, où les hémicelluloses se décomposent majoritairement ainsi qu'une partie mineure de la lignine et de la cellulose, et la seconde est le résultat de l'oxydation des trois biopolymères [41,50]. L'oxydation du char produit n'aurait pas lieu lors de la torréfaction car cette étape commence à des températures plus élevées (≈ 320 - 360°C) [51]. De même, pour une atmosphère contenant du CO_2 , comme le gaz de combustion, l'effet du CO_2 réagissant avec le char aux températures de torréfaction est considéré comme négligeable [30,52]. Selon Pan et Richards [50] le potassium présent dans la biomasse catalyse la pyrolyse ainsi que les réactions d'oxydation, tout en intensifiant la perte de masse et la formation de CO_2 aux faibles températures (250°C). À des températures plus élevées (480°C), ils concluent que le potassium catalyse l'oxydation du char produit.

Selon Chen *et al.* [13], l'oxydation est le mécanisme dominant lors de la torréfaction en présence d'oxygène. Shafizadeh [53] pense également que la dégradation thermique dans un environnement oxydant est causée principalement par des réactions d'oxydation. Ces

réactions entraînent une rapide diminution du degré de polymérisation de la cellulose qui, lors d'un chauffage supplémentaire, se décompose avec l'évolution de l'eau, du CO₂, du CO et d'autres produits. Ces produits, non éliminés rapidement de l'environnement chauffé, peuvent réagir avec l'oxygène et se décomposer en produits secondaires. La présence d'oxygène favorise également la dépolymérisation de la lignine [54]. Selon Butt [51], le degré de décomposition en présence d'oxygène augmente avec la température, du temps de séjour et de la concentration d'oxygène.

Chen *et al.* [44] signalent que les réactions d'oxydation se déroulant lors de la torréfaction oxydante sont généralement exothermiques. Ces auteurs suggèrent que cela peut permettre de réduire l'apport énergétique extérieur pour les réactions de torréfaction, qui sont globalement endothermiques. En outre, les taux de réaction de la torréfaction en atmosphère oxydante sont généralement plus rapides que ceux de la torréfaction sous atmosphère inerte, permettant ainsi de réduire les temps de séjour employés.

En résumé, la torréfaction sous atmosphère oxydante est réalisable, mais il faut ajuster les paramètres du procédé tels que la température, le temps de séjour ou encore la perte de masse cible et la teneur en oxygène dans l'atmosphère. En outre, les faibles températures de torréfaction (200-300°C) ne favorisent pas la conversion secondaire des produits formés et limitent également l'oxydation du char produit.

II.5 Synthèse et conclusion

La torréfaction est un procédé de prétraitement thermochimique effectué entre 200 et 300°C généralement sous atmosphère inerte. L'objectif majeur de ce procédé de prétraitement de la biomasse est l'obtention d'un solide plus attractif pour les procédés de conversion thermochimique tels que la combustion ou la gazéification. La torréfaction permet diminuer l'hygroscopicité et d'augmenter le pouvoir calorifique et la broyabilité de la biomasse. Les gaz non-condensables et les espèces condensables, également produits lors de la conversion sont encore sous-exploités.

La torréfaction dite oxydative se déroule en présence d'une quantité limitée d'oxygène également entre 200 et 300°C. Par conséquent, la biomasse subit des réactions d'oxydation en plus de la décomposition classique. Cela implique un taux de décomposition plus important que celui observé sous azote, permettant de réduire les temps de séjour et/ou la température employés. En général, les études considèrent possible l'utilisation des gaz vecteurs ayant une

quantité limitée d'oxygène ($\leq 6\%$) pour la torréfaction de la biomasse. L'utilisation de gaz vecteurs alternatifs comme les gaz de combustion est donc considérée comme une alternative possible pour rendre le procédé de torréfaction plus viable économiquement.

Nous observons également que les études sur l'effet des atmosphères oxydantes lors de la torréfaction portent sur le rendement et la qualité du produit solide. Il est donc intéressant de déterminer l'influence de la présence d'oxygène sur les espèces condensables, compte tenu que leur valorisation chimique peut constituer une étape importante pour le développement du procédé de torréfaction à l'échelle industrielle.

Références bibliographiques

- [1] P.C.A. Bergman, A.R. Boersma, R.W.R. Zwart, J.H.A. Kiel, Torrefaction for biomass co-firing in existing coal-fired power stations, *Energy Res. Cent. Netherlands ECN ECNC05013*. (2005) 71.
- [2] M.J. Prins, K.J. Ptasinski, F.J.J.G. Janssen, More efficient biomass gasification via torrefaction, *Energy*. 31 (2006) 3458–3470. doi:10.1016/j.energy.2006.03.008.
- [3] B. Arias, C. Pevida, J. Fermoso, M.G. Plaza, F. Rubiera, J.J. Pis, Influence of torrefaction on the grindability and reactivity of woody biomass, *Fuel Process. Technol.* 89 (2008) 169–175. doi:10.1016/j.fuproc.2007.09.002.
- [4] W.-H. Chen, J. Peng, X.T. Bi, A state-of-the-art review of biomass torrefaction, densification and applications, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 44 (2015) 847–866. doi:10.1016/j.rser.2014.12.039.
- [5] W.H. Chen, P.C. Kuo, Torrefaction and co-torrefaction characterization of hemicellulose, cellulose and lignin as well as torrefaction of some basic constituents in biomass, *Energy*. 36 (2011) 803–811. doi:10.1016/j.energy.2010.12.036.
- [6] P.C.A. Bergman, J.H.A. Kiel, Torrefaction for biomass upgrading, *Proc. 14th Eur. Biomass Conf. Paris, Fr.* (2005) 17–21. <https://www.ecn.nl/docs/library/report/2005/rx05180.pdf>.
- [7] J. Deng, G. jun Wang, J. hong Kuang, Y. liang Zhang, Y. hao Luo, Pretreatment of agricultural residues for co-gasification via torrefaction, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 86 (2009) 331–337. doi:10.1016/j.jaap.2009.08.006.
- [8] M. Sarkar, A. Kumar, J.S. Tumuluru, K.N. Patil, D.D. Bellmer, Gasification performance of switchgrass pretreated with torrefaction and densification, *Appl. Energy*. 127 (2014) 194–201. doi:10.1016/j.apenergy.2014.04.027.
- [9] M. Dudyński, J.C. Van Dyk, K. Kwiatkowski, M. Sosnowska, Biomass gasification: Influence of torrefaction on syngas production and tar formation, *Fuel Process. Technol.* 131 (2015) 203–212. doi:10.1016/j.fuproc.2014.11.018.
- [10] T.G. Bridgeman, J.M. Jones, I. Shield, P.T. Williams, Torrefaction of reed canary grass, wheat straw and willow to enhance solid fuel qualities and combustion properties, *Fuel*. 87 (2008) 844–856. doi:10.1016/j.fuel.2007.05.041.
- [11] A. Pimchuai, A. Dutta, P. Basu, Torrefaction of agriculture residue to enhance

- combustible properties, *Energy and Fuels*. 24 (2010) 4638–4645. doi:10.1021/ef901168f.
- [12] H.S. Kambo, A. Dutta, Strength, storage, and combustion characteristics of densified lignocellulosic biomass produced via torrefaction and hydrothermal carbonization, *Appl. Energy*. 135 (2014) 182–191. doi:10.1016/j.apenergy.2014.08.094.
- [13] W.H. Chen, K.M. Lu, S.H. Liu, C.M. Tsai, W.J. Lee, T.C. Lin, Biomass torrefaction characteristics in inert and oxidative atmospheres at various superficial velocities, *Bioresour. Technol.* 146 (2013) 152–160. doi:10.1016/j.biortech.2013.07.064.
- [14] M.A. Dietenberger, L.E. Hasburgh, Wood Products: Thermal Degradation and Fire BT - Reference Module in Materials Science and Materials Engineering, in: Elsevier, 2016. doi:http://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.03338-5.
- [15] J.S. Tumuluru, S. Sokhansanj, J.R. Hess, C.T. Wright, R.D. Boardman, A review on biomass torrefaction process and product properties for energy applications, *Ind. Biotechnol.* 7 (2011) 384–401. doi:10.1089/ind.2011.0014.
- [16] Y. Mei, R. Liu, Q. Yang, H. Yang, J. Shao, C. Draper, S. Zhang, H. Chen, Torrefaction of cedarwood in a pilot scale rotary kiln and the influence of industrial flue gas, *Bioresour. Technol.* 177 (2015) 355–360. doi:10.1016/j.biortech.2014.10.113.
- [17] J.J. Chew, V. Doshi, Recent advances in biomass pretreatment – Torrefaction fundamentals and technology, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 15 (2011) 4212–4222. doi:https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.09.017.
- [18] R.B. Bates, A.F. Ghoniem, Biomass torrefaction: Modeling of volatile and solid product evolution kinetics, *Bioresour. Technol.* 124 (2012) 460–469. doi:10.1016/j.biortech.2012.07.018.
- [19] A. Mohareb, P. Sirmah, M. Pétrissans, P. Gérardin, Effect of heat treatment intensity on wood chemical composition and decay durability of *Pinus patula*, *Eur. J. Wood Wood Prod.* 70 (2012) 519–524. doi:10.1007/s00107-011-0582-7.
- [20] M.J.C. van der Stelt, H. Gerhauser, J.H.A. Kiel, K.J. Ptasinski, Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels: A review, *Biomass and Bioenergy*. 35 (2011) 3748–3762. doi:https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.06.023.
- [21] P. Rousset, K. Fernandes, A. Vale, L. Macedo, A. Benoist, Change in particle size distribution of Torrefied biomass during cold fluidization, *Energy*. 51 (2013) 71–77.
- [22] M. Detcheberry, P. Destrac, S. Massebeuf, O. Baudouin, V. Gerbaud, J.S. Condoret, X.M. Meyer, Thermodynamic modeling of the condensable fraction of a gaseous effluent from lignocellulosic biomass torrefaction, *Fluid Phase Equilib.* 409 (2016) 242–255. doi:10.1016/j.fluid.2015.09.025.
- [23] K. Lê Thành, J.M. Commandré, J. Valette, G. Volle, M. Meyer, Detailed identification and quantification of the condensable species released during torrefaction of lignocellulosic biomasses, *Fuel Process. Technol.* 139 (2015) 226–235. doi:10.1016/j.fuproc.2015.07.001.
- [24] W.-H. Chen, H.-C. Hsu, K.-M. Lu, W.-J. Lee, T.-C. Lin, Thermal pretreatment of wood (Lauan) block by torrefaction and its influence on the properties of the biomass, *Energy*. 36 (2011) 3012–3021. doi:https://doi.org/10.1016/j.energy.2011.02.045.
- [25] L.P. Christopher, Integrated Forest Biorefineries: Current State and Development Potential, in: *Integr. For. Biorefineries Challenges Oppor.*, 2013: pp. 1–66.

doi:10.1039/9781849735063-00001.

- [26] K. Yan, G. Wu, T. Lafleur, C. Jarvis, Production, properties and catalytic hydrogenation of furfural to fuel additives and value-added chemicals, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 38 (2014) 663–676. doi:<https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.003>.
- [27] T. Khazraie Shoulaifar, N. Demartini, S. Willför, A. Pranovich, A.I. Smeds, T.A.P. Virtanen, S.L. Maunu, F. Verhoeff, J.H. a Kiel, M. Hupa, Impact of torrefaction on the chemical structure of birch wood, *Energy and Fuels.* 28 (2014) 3863–3872. doi:10.1021/ef5004683.
- [28] J. Wannapeera, B. Fungtammasan, N. Worasuwanarak, Effects of temperature and holding time during torrefaction on the pyrolysis behaviors of woody biomass, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 92 (2011) 99–105. doi:10.1016/j.jaap.2011.04.010.
- [29] P. Rousset, L. Macedo, J.M. Commandré, A. Moreira, Biomass torrefaction under different oxygen concentrations and its effect on the composition of the solid by-product, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 96 (2012) 86–91.
- [30] S.S. Thanapal, W. Chen, K. Annamalai, N. Carlin, R.J. Ansley, D. Ranjan, Carbon dioxide torrefaction of woody biomass, *Energy and Fuels.* 28 (2014) 1147–1157. doi:10.1021/ef4022625.
- [31] D. Eseltine, S.S. Thanapal, K. Annamalai, D. Ranjan, Torrefaction of woody biomass (Juniper and Mesquite) using inert and non-inert gases, *Fuel.* 113 (2013) 379–388. doi:10.1016/j.fuel.2013.04.085.
- [32] P.R. Patwardhan, R.C. Brown, B.H. Shanks, Product distribution from the fast pyrolysis of hemicellulose, *ChemSusChem.* 4 (2011) 636–643. doi:10.1002/cssc.201000425.
- [33] K. Werner, L. Pommer, M. Broström, Thermal decomposition of hemicelluloses, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 110 (2014) 130–137. doi:10.1016/j.jaap.2014.08.013.
- [34] Z. Wang, A.G. McDonald, R.J.M. Westerhof, S.R.A. Kersten, C.M. Cuba-Torres, S. Ha, B. Pecha, M. Garcia-Perez, Effect of cellulose crystallinity on the formation of a liquid intermediate and on product distribution during pyrolysis, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 100 (2013) 56–66. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2012.11.017>.
- [35] P.R. Patwardhan, R.C. Brown, B.H. Shanks, Understanding the fast pyrolysis of lignin, *ChemSusChem.* 4 (2011) 1629–1636. doi:10.1002/cssc.201100133.
- [36] E. Jakab, Analytical Techniques as a Tool to Understand the Reaction Mechanism, in: E.A. Pandey, T. Bhaskar, M. Stocker, R.K. Sukumaran (Eds.), *Recent Adv. Thermochem. Convers. Biomass*, 1st Editio, Elsevier, 2015: pp. 73–106. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-63289-0.00003-X>.
- [37] T. Nocquet, Torréfaction du bois et de ses constituants : expériences et modélisation des rendements en matières volatiles, (2012) 1–205.
- [38] D. Neves, H. Thunman, A. Matos, L. Tarelho, A. Gómez-Barea, Characterization and prediction of biomass pyrolysis products, *Prog. Energy Combust. Sci.* 37 (2011) 611–630. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.pecs.2011.01.001>.
- [39] Y. Mei, R. Liu, Q. Yang, H. Yang, J. Shao, C. Draper, S. Zhang, H. Chen, Torrefaction of cedarwood in a pilot scale rotary kiln and the influence of industrial flue gas, *Bioresour. Technol.* 177 (2015) 355–360. doi:<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.10.113>.

- [40] E. Sermyagina, J. Saari, B. Zakeri, J. Kaikko, E. Vakkilainen, Effect of heat integration method and torrefaction temperature on the performance of an integrated CHP-torrefaction plant, *Appl. Energy*. 149 (2015) 24–34. doi:10.1016/j.apenergy.2015.03.102.
- [41] Y. Uemura, W. Omar, N.A. Othman, S. Yusup, T. Tsutsui, Torrefaction of oil palm EFB in the presence of oxygen, *Fuel*. 103 (2013) 156–160. doi:10.1016/j.fuel.2011.11.018.
- [42] S. Saadon, Y. Uemura, N. Mansor, Torrefaction in the Presence of Oxygen and Carbon Dioxide: The Effect on Yield of Oil Palm Kernel Shell, *Procedia Chem.* 9 (2014) 194–201. doi:10.1016/j.proche.2014.05.023.
- [43] H. Kaufmann, T. Nussbaumer, L. Baxter, N. Yang, Deposit formation on a single cylinder during combustion of herbaceous biomass, *Fuel*. 79 (2000) 141–151. doi:https://doi.org/10.1016/S0016-2361(99)00137-4.
- [44] W.H. Chen, K.M. Lu, W.J. Lee, S.H. Liu, T.C. Lin, Non-oxidative and oxidative torrefaction characterization and SEM observations of fibrous and ligneous biomass, *Appl. Energy*. 114 (2014) 104–113. doi:10.1016/j.apenergy.2013.09.045.
- [45] C. Wang, J. Peng, H. Li, X.T. Bi, R. Legros, C.J. Lim, S. Sokhansanj, Oxidative torrefaction of biomass residues and densification of torrefied sawdust to pellets, *Bioresour. Technol.* 127 (2013) 318–325. doi:10.1016/j.biortech.2012.09.092.
- [46] Y. Su, Y. Luo, W. Wu, Y. Zhang, S. Zhao, Characteristics of pine wood oxidative pyrolysis: Degradation behavior, carbon oxide production and heat properties, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 98 (2012) 137–143. doi:10.1016/j.jaap.2012.07.005.
- [47] M. Amutio, G. Lopez, R. Aguado, M. Artetxe, J. Bilbao, M. Olazar, Kinetic study of lignocellulosic biomass oxidative pyrolysis, *Fuel*. 95 (2012) 305–311. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2011.10.008.
- [48] S. Zhao, Y. Luo, Y. Su, Y. Zhang, Y. Long, Experimental Investigation of the Oxidative Pyrolysis Mechanism of Pinewood on a Fixed-Bed Reactor, *Energy & Fuels*. 28 (2014) 5049–5056. doi:10.1021/ef500612q.
- [49] M.J. Prins, K.J. Ptasinski, F.J.J.G. Janssen, Torrefaction of wood: Part 1. Weight loss kinetics, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 77 (2006) 28–34. doi:https://doi.org/10.1016/j.jaap.2006.01.002.
- [50] W.-P. Pan, G.N. Richards, Volatile products of oxidative pyrolysis of wood: Influence of metal ions, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 17 (1990) 261–273. doi:10.1016/0165-2370(90)85015-F.
- [51] D.A.E. Butt, Formation of phenols from the low-temperature fast pyrolysis of Radiata pine (*Pinus radiata*): Part I. Influence of molecular oxygen, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 76 (2006) 38–47. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2005.07.003.
- [52] A. Sarvaramini, F. Larachi, Integrated biomass torrefaction - Chemical looping combustion as a method to recover torrefaction volatiles energy, *Fuel*. 116 (2014) 158–167. doi:10.1016/j.fuel.2013.07.119.
- [53] F. Shafizadeh, Pyrolysis and Combustion of Cellulosic Materials, in: M.L. Wolfrom, R.S. Tipson (Eds.), Academic Press, 1968: pp. 419–474. doi:https://doi.org/10.1016/S0096-5332(08)60173-3.
- [54] D. Butt, Formation of phenols from the low-temperature fast pyrolysis of radiata pine

(*Pinus radiata*): Part II. Interaction of molecular oxygen and substrate water, J. Anal. Appl. Pyrolysis. 76 (2006) 48–54. doi:10.1016/j.jaap.2005.01.009.

Chapitre III

Matériaux et méthode expérimentale

Chapitre III Matériaux et méthode expérimentale

Pour atteindre l'objectif de cette thèse, qui est de déterminer l'influence de la présence de potassium sur la dégradation thermique de la biomasse lignocellulosique et par conséquent sur la composition des espèces condensables issues du procédé de torréfaction, les efforts ont porté sur l'évolution de la perte de masse des biomasses et du rendement de certaines espèces chimiques dans les espèces condensables issues du procédé, suivant l'influence de la teneur en K, les paramètres opératoires restant fixés. La démarche opératoire a été la suivante :

- Sélection des biomasses à étudier ;
- Préparation des biomasses pour les expériences : broyage, séchage, déminéralisation et imprégnation ;
- Caractérisation de la biomasse : analyse immédiate (teneur en cendres), analyse ultime (teneur en C, H, N et O), analyse de la composition de la biomasse (teneur en cellulose, hémicelluloses et lignine) et des cendres ;
- Sélection des paramètres opératoires de l'ATG et des expériences de torréfaction à l'échelle laboratoire ;
- Analyses thermogravimétriques (ATG) sous azote et en présence de gaz de combustion ;
- Expériences de torréfaction à l'échelle laboratoire sous azote et en présence de gaz de combustion ;
- Bilan matière de chaque expérience de torréfaction ;
- Caractérisation des condensables issus du procédé de torréfaction par Chromatographie Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse (GC-MS).

III.1 Biomasses étudiées

Les biomasses choisies sont listées dans le tableau III.1. L'eucalyptus a été sélectionné car il constitue l'essence de bois la plus plantée au Brésil. Ce pays possède une surface de forêt plantée de plus de six millions d'hectares, dont environ cinq millions sont plantés avec le genre Eucalyptus [1]. Le clone choisi (VM01) est très répandu, et planté majoritairement pour la production de charbon.

Concernant la forêt native, qui représente plus de 485 millions d'hectares, le Brésil cherche à remplacer le modèle prédateur d'exploitation par un modèle de gestion durable. Pour cela, des zones éligibles de forêt font objet de concessions forestières par voie d'appel

d'offre public, dans lesquelles la valorisation des produits forestiers est accordée. L'amapaí choisi pour cette étude est une des centaines d'essences de bois exploitables dans ces concessions forestières. Elle a été retenue parmi une dizaine d'essences de bois récoltée en 2009 dans un effort de caractérisation physique et chimique d'essences de bois jusque-là peu exploitées, mais ayant un potentiel de valorisation dans le contexte de concessions forestières.

Le miscanthus a été également sélectionné car, comme évoqué dans le chapitre I, il fait partie des biomasses à croissance rapide de deuxième génération les plus prometteuses pour des fins énergétiques.

Enfin, les biopolymères cellulose, xylane (constituant majeur des hémicelluloses dans les feuillus) et lignine ont été utilisés afin de faciliter l'interprétation des résultats. Les informations sur ces polymères sont également listées dans le tableau III.1.

Tableau III.1. Biomasses et biopolymères sélectionnés pour l'étude.

Biomasse	Origine	Age/date de récolte
Eucalyptus (hybride d' <i>E. urophylla</i> et <i>E. camaldulensis</i>). Clone VM01.	Plantation de l'entreprise Vallourec & Mannesmann, Brésil.	7,5 ans
Amapaí (<i>Brosimum rotundifolium</i> Ducke)	Forêt Nationale du Tapajós, Pará, Brésil.	Récolte en Novembre 2009.
Pellets d'Herbe Miscanthus	Entreprise Terr'nova, Aiserey, France.	-
Cellulose microcristalline (Avicel PH105 ; 20 µm)	Entreprise Serva Electrophoresis; code du produit : 14205.	-
Xylane issue du hêtre	Entreprise Serva Electrophoresis; code du produit : 38500.	-
Lignine kraft	Entreprise Sigma Aldrich ; code du produit : 370959	-

III.2 Préparation des biomasses

III.2.1 Broyage

Les biomasses ont été broyées dans un broyeur à couteaux avec une grille d'ouverture de 1mm et n'ont pas été tamisées après le broyage. Elles ont été séchées en étuve pendant 24h à 105°C avant d'effectuer la déminéralisation. Les biopolymères étant déjà sous forme de poudre, ont été utilisés sans broyage préalable.

III.2.2 Déminéralisation et imprégnation

Les biomasses (eucalyptus, amapaï et miscanthus) ont été déminéralisées par lavage avec une solution d'acide acétique à 1% (v/v) (acide acétique Sigma Aldrich, pureté 99,7%) selon le mode opératoire utilisé par Wigley *et al.* [2]. Nous avons décidé de travailler avec un acide organique au lieu des acides minéraux habituellement utilisés afin d'éviter des modifications majeures sur les biopolymères composant la biomasse.

50 g de biomasse broyée et séchée ont été ajoutés à 500 ml de solution d'acide acétique à 1% en utilisant un bécher de 1 litre. La solution a ensuite été chauffée à 30°C pendant 4 heures sur des plaques de cuisson avec agitateurs magnétiques réglés à une vitesse d'agitation de 250 t.min⁻¹. Enfin, les échantillons de biomasse ont été rincés avec de l'eau déionisée et filtrés sous vide en utilisant un entonnoir Büchner avec du papier filtre (Rundfilter MN615, Macherey-Nagel). Les échantillons déminéralisés ont ensuite été séchés en étuve à 105°C pendant 24 h. La figure III.1 présente le schéma de la méthode de déminéralisation.

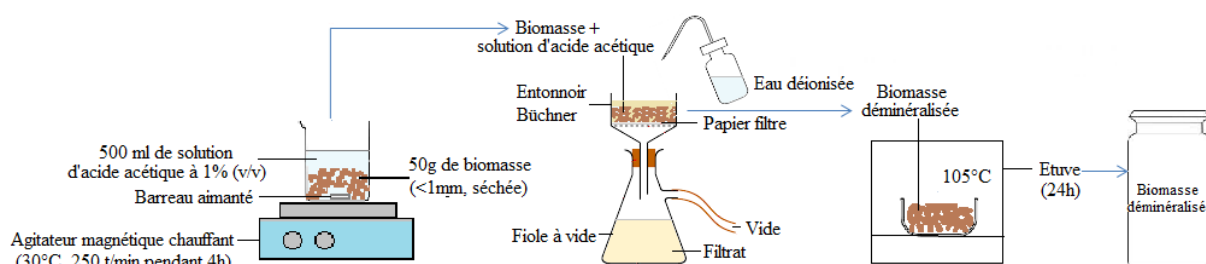


Figure III.1. Schéma de la méthode de déminéralisation employée pour les biomasses.

Même si le procédé de déminéralisation choisi ne change pas de manière significative la composition des polymères des biomasses, il n'a pas été utilisé pour les biopolymères isolés (cellulose, xylane et lignine). Ces polymères, étant au sein de la biomasse, sont censés être plus résistants aux changements induits par lavage acide que leur forme isolée. Par exemple, la présence de liaisons xylane-lignine et xylane-cellulose peut influencer l'hydrolyse du xylane [3], et la quantité de groupes hydroxyle de la lignine isolée peut être réduite par lavage acide [24].

Les biomasses déminéralisées ont été imprégnées avec trois concentrations différentes de K_2CO_3 (Sigma Aldrich, pureté de 99,99%) selon le mode opératoire utilisé par Shoulaifar, *et al.* [4]. Trente grammes de chaque biomasse déminéralisée ont été immergés dans 500 ml de solution aqueuse de K_2CO_3 de trois concentrations différentes : 0,003 M, 0,006 M et 0,009 M. La cellulose, la lignine et le xylane ont été imprégnés uniquement dans la solution de K_2CO_3 à 0,003M. La suspension a été agitée à 250 t.min^{-1} pendant 60 minutes, puis filtrée sur un entonnoir Büchner muni d'un papier filtre (Rundfilter MN615, Macherey-Nagel). Dans le cas du xylane, la filtration est difficile. La solution a été lyophilisée et, tout le K_2CO_3 dans la solution a été retenu dans le xylane avec pour conséquence une teneur en K dans l'échantillon de xylane supérieure à celle mesurée dans les échantillons de cellulose et de lignine. Après imprégnation, tous les échantillons ont été séchés à l'étuve à 105°C pendant 24 h. La figure III.2 présente le schéma de la méthode d'imprégnation utilisée.

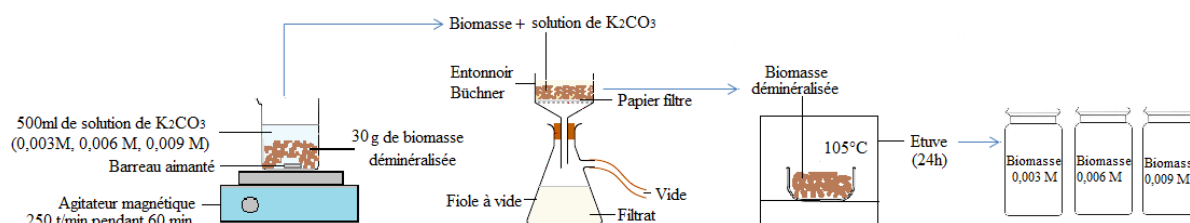


Figure III.2. Schéma de la méthode d'imprégnation employée pour les biomasses.

Les échantillons ont été libellés selon la concentration de la solution d'imprégnation mis en œuvre (0,003 M, 0,006 M et 0,009 M). Les échantillons déminéralisés, sans imprégnation, ont servi de témoins. Après la déminéralisation et l'imprégnation, le dosage des minéraux a été effectué par spectrométrie d'émission atomique (ICP-AES), détaillé dans la section suivante.

III.3 Caractérisation de la biomasse et des produits de torréfaction

III.3.1 Teneur en cendres et analyse élémentaire

Les biomasses brutes, déminéralisées et imprégnées ont été caractérisées quant à la teneur en cendres et la composition chimique élémentaire. Les résultats sont listés dans le tableau III.2.

Tableau III.2. Teneur en cendres et composition chimique élémentaire des biomasses brutes, déminéralisées et imprégnées.

Propriété		Cendres	C	H	N	O*
Norme		XP CEN/TS 14775	XP CEN/TS 15104			
Unité		% m/m base sèche				
Eucalyptus	Déminéralisé	0,00 ± 0,00	50,70 ± 0,02	5,97 ± 0,00	0,09 ± 0,01	43,23 ± 0,00
	Brut	0,35 ± 0,04	49,96 ± 0,01	5,60 ± 0,01	0,13 ± 0,02	43,97 ± 0,03
	0,003 M	0,21 ± 0,02	50,88 ± 0,00	5,88 ± 0,00	0,10 ± 0,02	42,92 ± 0,02
	0,006 M	0,47 ± 0,06	50,54 ± 0,03	5,90 ± 0,00	0,15 ± 0,06	42,94 ± 0,09
	0,009 M	0,70 ± 0,01	50,71 ± 0,03	5,86 ± 0,00	0,10 ± 0,00	42,62 ± 0,03
Amapaï	Déminéralisé	0,24 ± 0,03	51,96 ± 0,05	5,89 ± 0,00	0,22 ± 0,01	41,69 ± 0,04
	Brut	0,85 ± 0,01	51,01 ± 0,02	5,78 ± 0,03	0,23 ± 0,01	42,13 ± 0,01
	0,003 M	0,39 ± 0,10	51,67 ± 0,00	5,93 ± 0,01	0,23 ± 0,04	41,78 ± 0,04
	0,006 M	0,53 ± 0,06	51,98 ± 0,02	5,84 ± 0,00	0,27 ± 0,00	41,38 ± 0,02
	0,009 M	0,86 ± 0,02	51,78 ± 0,02	5,84 ± 0,01	0,29 ± 0,06	41,23 ± 0,03
Miscanthus	Déminéralisé	1,92 ± 0,02	49,41 ± 0,02	5,84 ± 0,00	0,32 ± 0,03	42,52 ± 0,05
	Brut	2,91 ± 0,04	48,56 ± 0,10	5,73 ± 0,02	0,22 ± 0,01	42,57 ± 0,11
	0,003 M	2,16 ± 0,02	49,16 ± 0,02	5,82 ± 0,01	0,26 ± 0,01	42,59 ± 0,04
	0,006 M	2,42 ± 0,01	48,76 ± 0,01	5,84 ± 0,00	0,32 ± 0,01	42,66 ± 0,00
	0,009 M	2,72 ± 0,03	49,01 ± 0,02	5,84 ± 0,00	0,24 ± 0,02	42,19 ± 0,04
Cellulose	Brut	0,07 ± 0,01	44,48 ± 0,00	6,14 ± 0,00	0,12 ± 0,01	49,18 ± 0,01
	0,003 M	0,23 ± 0,01	44,50 ± 0,00	6,19 ± 0,00	0,10 ± 0,00	48,98 ± 0,01
Xylane	Brut	6,54 ± 0,22	43,99 ± 0,00	5,58 ± 0,01	0,09 ± 0,02	43,80 ± 0,01
	0,003 M	8,16 ± 0,06	43,70 ± 0,02	5,50 ± 0,01	0,19 ± 0,00	42,45 ± 0,02
Lignine	Brut	2,43 ± 0,08	65,35 ± 0,04	5,54 ± 0,00	0,91 ± 0,00	25,77 ± 0,03
	0,003 M	1,64 ± 0,00	66,14 ± 0,02	5,50 ± 0,00	0,32 ± 0,01	26,40 ± 0,01

*Par différence. $O_{\text{sec}} = 100 - (C + H + N + \text{cendres})_{\text{sec}}$

III.3.2 Dosage des biopolymères

Afin d'analyser l'impact du procédé de déminéralisation sur les biopolymères qui composent la biomasse, les teneurs en cellulose, hémicelluloses et lignine ont été dosées dans

les biomasses brutes (eucalyptus, amapaï et miscanthus) et les biomasses déminéralisées par la méthode Van Soest [5]. Le dosage a été effectué par le Laboratoire d'Alimentation Animale du Cirad UMR SELMET (Systèmes d'élevage Méditerranéens et Tropicaux). Les résultats de quantification obtenus avec cette méthode sont généralement inférieurs à ceux des autres méthodes, comme par exemple la méthode de Klason. Même si les valeurs risquent d'être sous-estimées, ça ne représente pas un problème car nous nous sommes intéressés à la comparaison des valeurs (brutes vs déminéralisées) plutôt qu'aux valeurs absolues.

L'analyse a été effectuée dans le dispositif Fibersac ANKOM, selon la norme AFNOR NF-V18-122. Le principe de la méthode consiste en un fractionnement chimique progressif de la biomasse en : fibres insolubles dans un détergent neutre ou NDF (Neutral Detergent Fiber), fibres insolubles dans le détergent acide ou ADF (Acid Detergent Fiber) et lignine sulfurique, appelée aussi ADL (Acid Detergent Lignin). Le NDF est le résidu organique obtenu par action de la solution au détergent neutre et est théoriquement la somme des quantités de cellulose, hémicelluloses, lignine et une partie de pectines. L'ADF est théoriquement la somme des quantités de cellulose et lignine. Cependant, il peut être contaminé par des hémicelluloses et par des composés azotés. La différence NDF - ADF est une approximation des hémicelluloses. L'ADL ou lignine sulfurique est le résidu organique obtenu par action de l'acide sulfurique à 72 % sur le résidu ADF. La différence ADF - ADL est une approximation de la cellulose (dite de Van Soest). La figure III.3 présente le schéma de la méthode séquentielle de Van Soest et l'équipement utilisé.

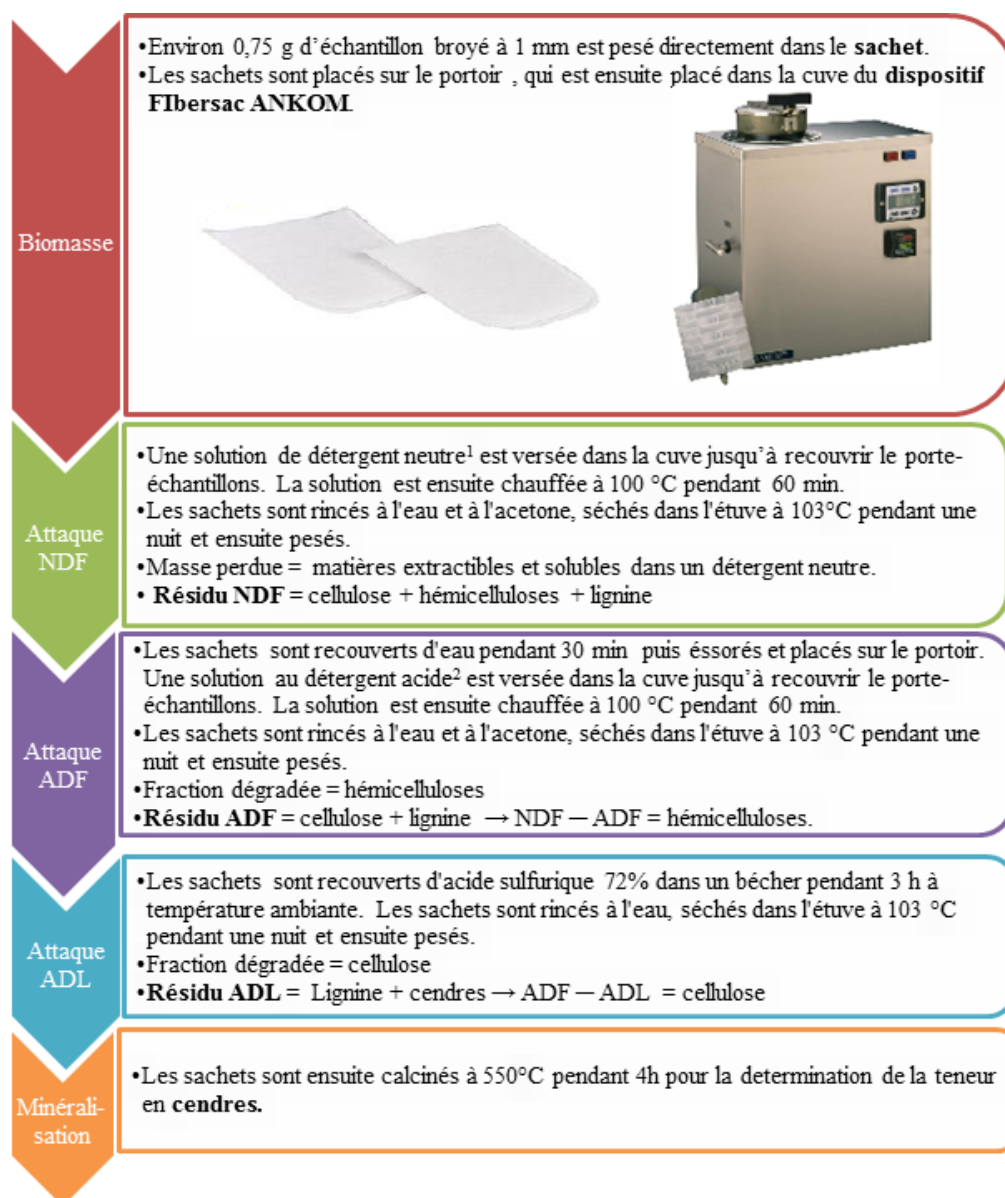


Figure III.3. Schéma de la méthode séquentielle de Van Soest pour la détermination des constituants pariétaux. ¹composée d'eau distillée, de laurylsulfate de sodium, d'EDTA, de borate de sodium, d'hydrogénosphosphate de sodium et de triéthylène glycolde. ²composée d'acide sulfurique –1 mol/L– et de CTAB).

Les résultats obtenus sont présentés dans la figure III.4. Comme attendu, la méthode de déminéralisation employée n'a pas changé significativement la composition en biopolymères (cellulose, hémicelluloses et lignine). Néanmoins, la quantité de matières extractibles est réduite après la déminéralisation.

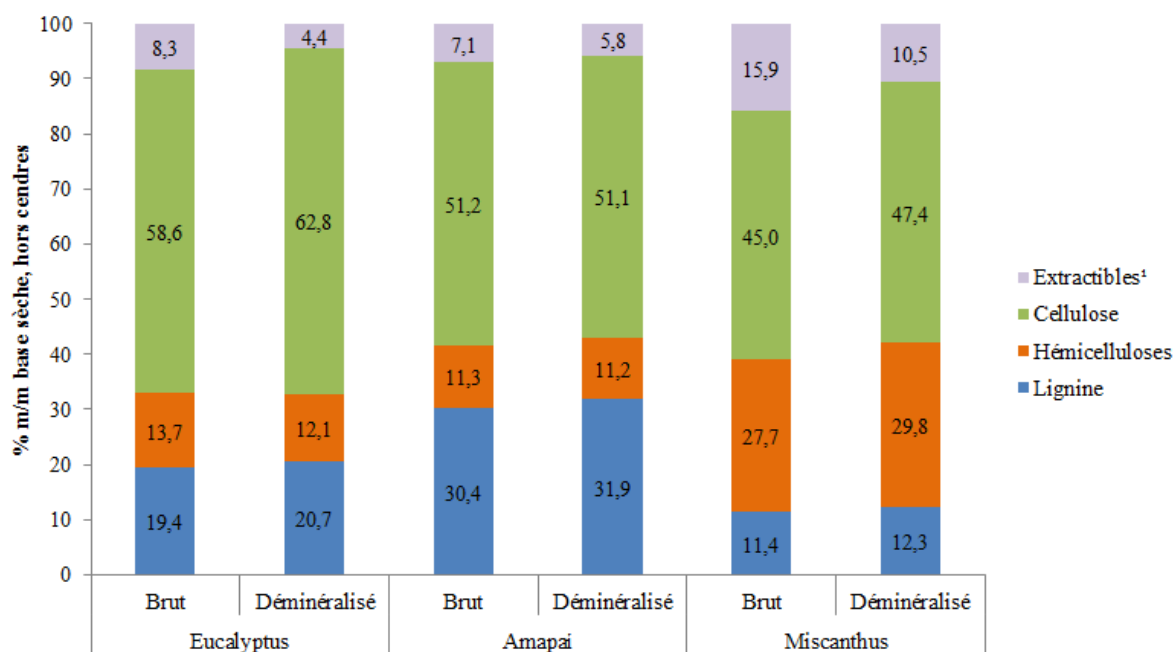


Figure III.4. Teneur en cellulose, hémicelluloses, lignine et extractibles des biomasses brutes et déminéralisées. ¹Matières extractibles et solubles dans un détergent neutre.

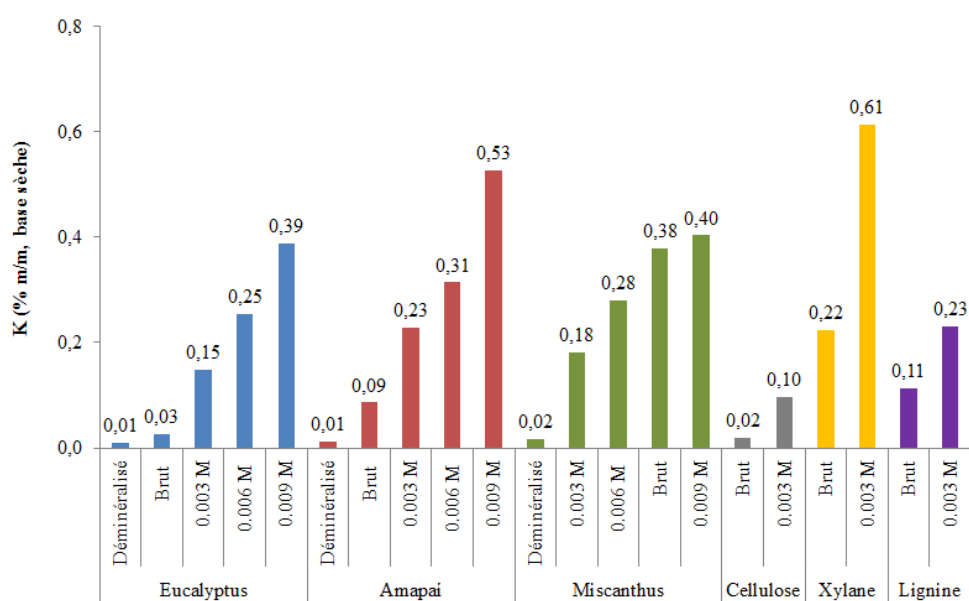
III.3.3 Dosage des minéraux

Après la déminéralisation et l'imprégnation, les biomasses et les biopolymères ont été soumis au dosage des minéraux par spectrométrie d'émission atomique couplée à un plasma inductif (ICP-AES). L'analyse a été effectuée par le Laboratoire d'analyses des eaux, sols et végétaux du Cirad (Unité de Service Analyses). Les analyses ont porté sur les éléments K, Na, P et Ca. Les échantillons de biomasse sont séchés à l'étuve à 65°C et ensuite minéralisés selon la procédure suivante : 500mg de biomasse sont pesés dans une capsule en platine, qui est ensuite placée dans un four dont la température est augmentée progressivement jusqu'à 500°C, en effectuant un palier à 250°C et en ouvrant le four pour éliminer les gaz. L'échantillon est maintenu pendant 90 minutes à 500 °C. La mise en solution est faite en deux étapes, la première avec l'attaque d'acide chlorhydrique et la deuxième avec l'acide fluorhydrique. Après l'évaporation des acides, la reprise des cendres est faite dans l'acide chlorhydrique. Les solutions sont prêtes à être analysées par ICP-AES. Les résultats du dosage sont montrés dans le tableau III.3. La teneur en K des échantillons varie de 0,01 à 0,61 K % (Figure III.5). D'après la littérature, cette gamme de concentration en K est celle dont l'effet sur la perte de masse lors de la torréfaction est le plus prononcé [4].

Tableau III.3. Teneur en K, Na, P and Ca pour les biomasses brutes, déminéralisées et imprégnées mesurée par ICP-AES.

*DL : limite de détection.

% m/m, base sèche	K	Na	P	Ca
Eucalyptus				
Déminéralisé	0,009	0,005	0,0028	<DL*
Brut	0,027	0,012	0,0030	<DL
0.003M K ₂ CO ₃	0,149	0,003	0,0065	<DL
0.006M K ₂ CO ₃	0,253	0,004	<DL	<DL
0.009M K ₂ CO ₃	0,387	0,004	0,0095	<DL
Amapaí				
Déminéralisé	0,011	0,005	0,0081	0,008
Brut	0,086	0,026	0,0140	0,179
0.003M K ₂ CO ₃	0,229	0,004	0,0099	0,054
0.006M K ₂ CO ₃	0,314	0,004	0,0050	<DL
0.009M K ₂ CO ₃	0,527	0,006	0,0091	0,005
Miscanthus				
Déminéralisé	0,017	0,004	0,0095	0,083
Brut	0,379	0,013	0,0320	0,276
0.003M K ₂ CO ₃	0,182	0,004	0,0104	0,087
0.006M K ₂ CO ₃	0,280	0,003	0,0059	0,090
0.009M K ₂ CO ₃	0,403	0,004	0,0057	0,083
Cellulose				
Brute	0,018	0,004	0,0046	<DL
0.003M K ₂ CO ₃	0,096	0,008	<DL	<DL
Lignine				
Brute	0,114	0,531	<DL	<DL
0.003M K ₂ CO ₃	0,230	0,186	0,003	<DL
Xylane				
Brut	0,223	1,043	0,0132	0,600
0.003M K ₂ CO ₃	0,614	1,080	0,0142	0,634

Figure III.5. Teneur en K dans les différents échantillons de biomasse déminéralisés, bruts et imprégnés avec du K₂CO₃.

III.4 Choix des paramètres opératoires des analyses thermogravimétriques et des essais de torréfaction à l'échelle laboratoire

Comme évoqué dans le chapitre II, la torréfaction peut être classée en fonction du niveau de température en torréfaction douce (200-235°C), torréfaction moyenne (235-275°C) et torréfaction sévère (275-300°C) [7,8]. La torréfaction douce, malgré des rendements en solide importants, ne modifie pas significativement les propriétés de la biomasse (pouvoir calorifique, broyabilité). La torréfaction sévère, n'est habituellement pas recherchée en raison de la perte de masse élevée et de la grande consommation de cellulose et des hémicelluloses malgré l'augmentation du pouvoir calorifique et de la broyabilité du produit final [8,9].

L'intensité de la torréfaction peut aussi être associée à la perte de masse subie par la biomasse lors du procédé, ce qui permet d'adapter les caractéristiques du solide torréfié. Des études portant sur cet indicateur montrent qu'une perte de masse comprise entre 25 et 30% est un bon compromis entre l'amélioration des propriétés de la biomasse et le rendement du procédé.

D'autre part, le comportement thermique de la biomasse peut varier en fonction de la composition chimique et principalement en fonction de la présence des inorganiques. Ainsi, la définition des paramètres opérationnels se fait non seulement en fonction des caractéristiques recherchées dans le solide torréfié (pouvoir calorifique, broyabilité etc.) mais également en tenant compte de la nature de la biomasse [9].

D'après ces considérations, nous avons décidé de travailler avec une torréfaction dite *moyenne*. Nous avons retenu une température de 275°C pour tous les essais en ATG et pour les essais à l'échelle laboratoire. Afin d'analyser l'impact de la présence de K sur le rendement des espèces condensables sans que les interprétations soient biaisées par différents degrés de dégradation, nous avons fixé la perte de masse (25 ou 30%) comme condition opératoire au lieu du temps de séjour habituellement défini. Comme les analyses ATG ont montré que pour les bois, l'effet du K était déjà remarquable à 25% de perte de masse et que pour le miscanthus cet effet était plus marqué à 30%, nous avons retenu une perte de masse cible de 25% et 30% respectivement pour les bois et le miscanthus. Des essais préliminaires ont été menés afin de déterminer le temps de séjour nécessaire à l'obtention de la perte de masse cible. Ces temps sont présentés dans la section III.6.2. Les expériences sur le réacteur à l'échelle laboratoire ont donc été menées à 275°C jusqu'à l'obtention d'une perte de masse de 25 ou 30%, selon la biomasse.

Concernant l'atmosphère de torréfaction, nous avons travaillé sous azote et avec un mélange synthétique de gaz (6,8% d'O₂, 9% de CO₂ et 84,2% de N₂) pour simuler de manière simplifiée la torréfaction dans des conditions industrielles en présence de gaz issus de la combustion de biomasses.

III.5 Analyse thermogravimétrique (ATG)

Le suivi de la perte de masse en fonction du temps a été effectué avec les biomasses brutes, déminéralisées et imprégnées, et les biopolymères. Les analyses ont été effectuées sur le dispositif présenté dans la figure III.6 sous azote et ensuite en présence du mélange représentant les gaz de combustion.

Environ 100mg (± 15 mg) de biomasse sont placés dans un creuset en alumine suspendu à une balance précise à 10^{-4} g. Un débit constant de 0,05 NL/min est appliqué. L'échantillon est chauffé jusqu'à 105°C à 10°C/min, puis maintenu à cette température durant 30 minutes pour éliminer l'humidité résiduelle. L'échantillon est ensuite chauffé jusqu'à 275°C avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min et maintenu à cette température pendant 50 minutes. Ces expériences TGA ont été reproduites en duplicat pour chaque biomasse.

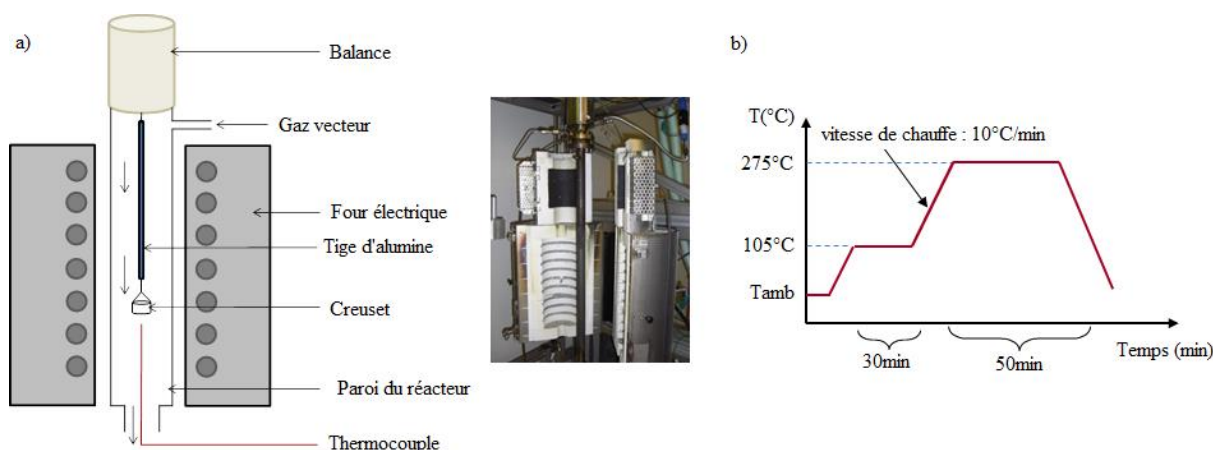


Figure III.6. Schéma de l'analyseur thermogravimétrique (a) et profil thermique appliqué (b).

Cette masse initiale des échantillons (supérieure aux masses habituellement employées en ATG) a été utilisée pour assurer une représentativité de l'échantillon. Etant donné que la composition des cendres est un facteur sensible dans notre travail et que selon la littérature, le broyage de la biomasse entraîne une concentration des cendres dans la fraction plus fine de l'échantillon [11], nous avons décidé de ne pas tamiser les échantillons après le broyage. Par

conséquence, surtout pour les essences de bois, la taille de particule est assez variable ($<1\text{mm}$). L'utilisation de masses entre 10 et 20 mg, usuellement employées en ATG, pourrait rendre difficile la prise d'un échantillon représentatif.

Avec cette masse initiale et le taille de particule réduite qui entraîne un lit d'une hauteur de l'ordre de 4 mm, nous nous attendons à avoir des faibles gradients thermiques dans le lit de biomasse et donc être dans des conditions proches du régime chimique, ce qui a été validé expérimentalement sur un échantillon de paille de blé.

III.6 Essais de torréfaction à l'échelle laboratoire

III.6.1 Réacteur de torréfaction à l'échelle laboratoire

Les essais de torréfaction à l'échelle laboratoire ont été réalisés sur le réacteur à lit fixe schématisé sur la figure III.7. Le réacteur est composé d'un tube extérieur en acier inoxydable (longueur 500 mm, diamètre interne 36 mm) fermé à son extrémité et d'un tube réacteur cylindrique interne en quartz (longueur 410 mm, diamètre interne 26 mm), muni d'un lit fixe poreux (à 62mm de l'extrémité supérieure du tube) sur lequel l'échantillon de biomasse est placé. L'ensemble est placé dans un four électrique de puissance 4 kW. Le débit de gaz vecteur (N_2 ou gaz de combustion) est contrôlé par un débitmètre massique (Brooks 5850s) et est injecté par deux entrées : une placée en haut du four, directement dans le tube intérieur, sans préchauffage et une autre située en bas du four, connectée à la bride du tube intérieur, permettant le préchauffage du gaz dans l'espace annulaire entre les tubes intérieur et extérieur avant le contact avec la biomasse. Le gaz vecteur traverse le lit de la biomasse, transportant le gaz de torréfaction vers la sortie du réacteur. La sortie du réacteur est reliée à deux condenseurs en verre en série, refroidis à -20°C dans un cryostat contenant un mélange d'éthylène glycol et d'eau. Ils permettent le refroidissement, la condensation et la collecte des espèces condensables pour l'analyse ultérieure par GC-MS. Les gaz non condensables sont analysés en ligne de manière semi-continue à l'aide d'une micro-GC (Agilent Technologies, Varian CP-4900).

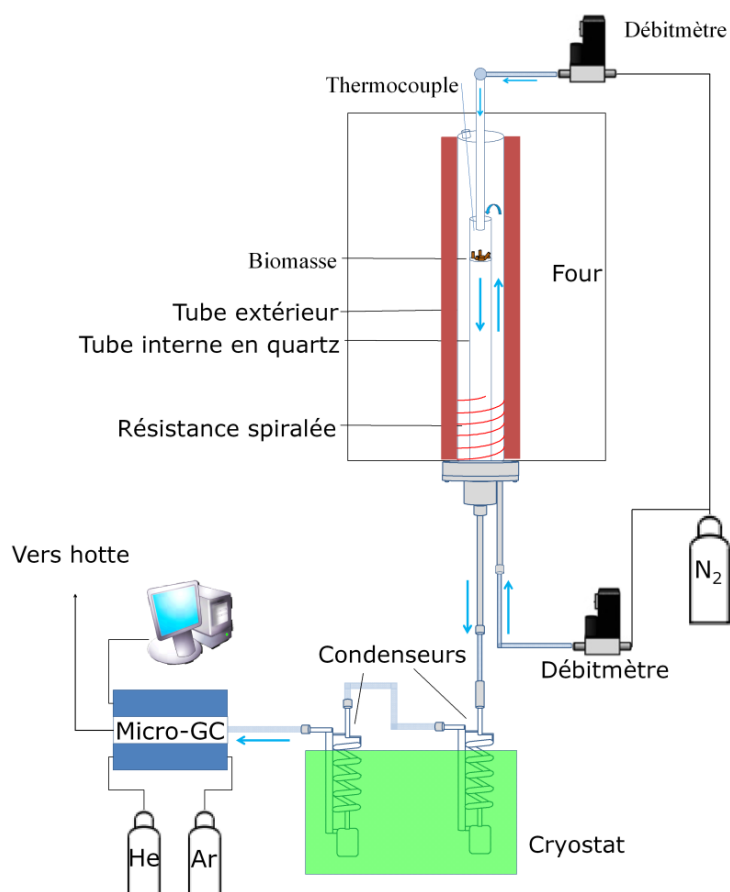


Figure III.7. Schéma du réacteur de torréfaction à l'échelle laboratoire

III.6.2 Protocole expérimental

Le four est préchauffé à 140°C avant chaque essai de torréfaction. Environ 2,5 g (\pm 0,005 g) de chaque échantillon séché à l'étuve à 105°C pendant 24 heures est placé sur le lit fixe poreux du réacteur en quartz. Durant cette phase de préchauffage, le gaz vecteur froid est injecté par le haut du four pendant environ 3 min afin de s'assurer que l'atmosphère reste inerte (dans le cas des essais menés sous azote). Le tube intérieur, dans lequel l'échantillon de biomasse a été déposé, est introduit dans le tube extérieur. Dès que la bride est connectée, le gaz vecteur est alimenté par le bas du four, avec un débit de 0,055 NL/min, permettant son préchauffage dans l'espace annulaire entre les deux tubes avant de traverser le lit de biomasse. Puis, la température est élevée de 140°C à 275°C avec une vitesse de chauffe de 10°C/min et est maintenue à cette température pendant le temps nécessaire à l'obtention de la perte de masse anhydre cible (25 ou 30% selon la biomasse). Le temps de séjour (défini par le temps d'expérience total compté à partir de la température initiale de 140°C) a été ajusté pour chaque

échantillon, en faisant des expériences préliminaires jusqu'à l'obtention de la perte de masse cible. Les temps obtenus sont montrés dans le tableau III.4 et le programme de température employé est présenté dans la figure III.8. Une fois les temps de séjour définis, chaque expérience a été dupliquée. Afin de réduire la complexité d'interprétation des résultats, les échantillons bruts n'ont pas été torréfiés dans le réacteur à l'échelle laboratoire. L'effet du K sur les produits de torréfaction est analysé en comparant les échantillons imprégnés avec l'échantillon contrôle (déminéralisé).

Tableau III.4. Temps de séjour total (min) des expériences de torréfaction pour l'obtention de la perte de masse cible¹.

Temps de séjour (min)	Déminéralisé	0.003M K ₂ CO ₃	0.006M K ₂ CO ₃	0.009M K ₂ CO ₃
Atmosphère : N₂				
Eucalyptus	85	69	56	48
Amapaí	125	60	50	45
Miscanthus	115	69	66	55
Atmosphère : gaz de combustion				
Amapaí	40	30	28	28
Miscanthus	37	32	31	29

¹ Eucalyptus et amapaí : 25% ; miscanthus : 30%.

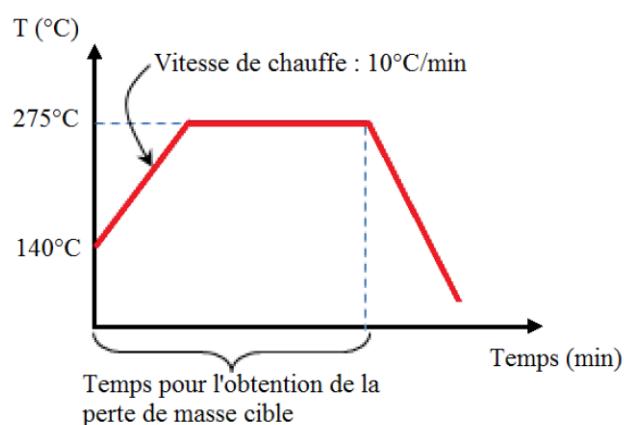


Figure III.8. Profil de température employé lors des expériences de torréfaction.

Le profil typique de température obtenu lors d'une expérience sur le dispositif de torréfaction est exposé dans la Figure III.9. La température est mesurée à l'aide de deux thermocouples type K : un au-dessus du tube réacteur en quartz et un autre introduit par le bas du réacteur, juste en dessous du lit fixe poreux sur lequel l'échantillon de 2,5g de biomasse a été placé (Fig.III.7). Notons que la température du gaz au-dessus de l'échantillon est supérieure à celle de la consigne mais le thermocouple placé au contact du lit fixe poreux en présence de biomasse affiche une température très proche de la consigne (275°C).

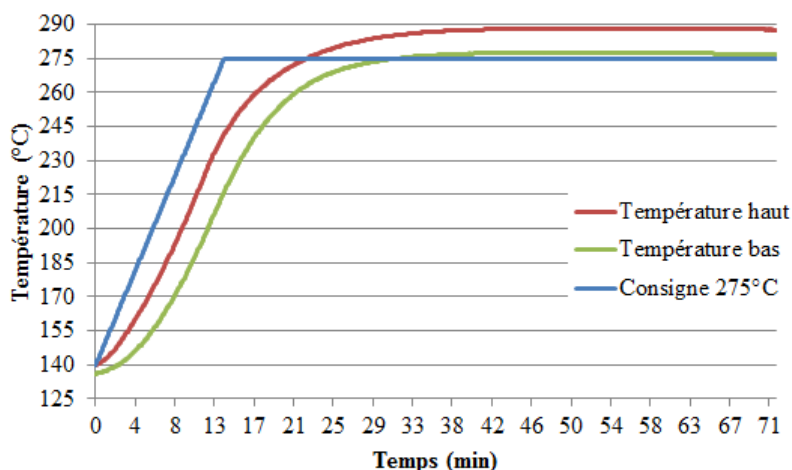


Figure III.9. Profil de température temporel à 275°C sur le réacteur de torréfaction à l'échelle laboratoire.

Les expériences menées dans ce réacteur ont lieu en régime chimique (c'est-à-dire que la réaction de torréfaction n'est pas contrôlée par les transferts thermiques mais par les réactions chimiques), conformément aux analyses par temps caractéristiques réalisées par Lê Thanh [12] pour 250, 280 et 300°C. Nous avons choisi de vérifier expérimentalement cette étude théorique à la température de 300°C, température pour laquelle les phénomènes limitants seront les plus marqués. Cette vérification expérimentale a été réalisée sur des échantillons de miscanthus. Trois masses initiales différentes ont été utilisées : 1, 2,5 et 5g. Les rendements en solide obtenus sont présentés dans le tableau III.5. Nous constatons que les différentes masses employées n'influencent pas les rendements et donc, la réaction n'est pas contrôlée par les transferts thermiques.

Tableau III.5. Rendement en solide du miscanthus après torréfaction sur le réacteur à l'échelle laboratoire pendant 45min à 300°C.

Masse initiale (g)	Rendement en solide (%)
1,0014	44,00
2,5081	43,25
5,1312	43,63

III.7 Bilan matière

Solide et gaz condensables

Les rendements en solide et en gaz condensables ont été déterminés en pesant la biomasse, le tube du réacteur en quartz, les condenseurs et les raccords avant et après chaque expérience (balance analytique Denver instrument, PI-314, $d = e = 0,1\text{mg}$). Le rendement est ensuite obtenu en calculant le rapport entre la masse totale produite et la masse anhydre de biomasse initiale.

Le tube réacteur en quartz, les condenseurs et les raccords sont rincés à l'acétone (Honeywell, pureté 99,5%), afin de collecter les espèces condensables piégées, qui sont ensuite conservées au congélateur pour l'analyse ultérieure en GC-MS.

Gaz non-condensables

Les gaz non-condensables sont analysés en ligne par une micro-GC Varian CP-4900 qui prélève le débit nécessaire à la mesure sur le débit de gaz principal. Celle-ci est équipée d'une colonne Molsieve 5A pour l'analyse du H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 et CO et d'une colonne Poraplot Q ($l=10\text{m}$) pour l'analyse du CH_4 , CO_2 , C_2H_4 et C_2H_6 . La micro-GC permet d'effectuer une mesure de la composition volumique des gaz toutes les 1 min 45 s en sortie du réacteur.

Le débit volumique de chaque gaz est calculé à partir du débit de N_2 délivré par le débitmètre Brooks, maintenu constant à 0,055 NL/min pendant toute la durée de l'expérience (équations 1 et 2). Le volume de chaque gaz est ensuite calculé en intégrant les débits volumiques sur chaque durée de prélèvement, 1 min 45 s en moyenne. Puis, la masse de chaque gaz est calculée à partir du volume molaire (équation 3). La masse totale des gaz produits par torréfaction est ensuite calculée en sommant les masses des différents gaz produits (équation 4). Pour les expériences menées en présence de gaz de combustion (mélange de N_2 , CO_2 et O_2), la masse d' O_2 et de CO_2 apportée par le gaz vecteur est retranchée de la masse de gaz mesurée lors des essais de torréfaction.

$$\dot{V}_{totalGaz} = \frac{\dot{V}_{N_2}}{1 - \sum \frac{v_i}{100}}$$

Équation 1. Calcul du débit volumique total des gaz à partir du débit de N₂ délivré par le débitmètre.

$$\dot{V}_i = \dot{V}_{totalGaz} \times \frac{v_i}{100}$$

Équation 2. Calcul du débit volumique de chaque gaz i produit

$$m_i = V_i \times \frac{M_i}{V_m}$$

Équation 3. Calcul de la masse de chaque gaz i produit par torréfaction

$$m_{totalGazTorref} = \sum m_i$$

Équation 4. Calcul de la masse totale de gaz produite par torréfaction.

Avec :

$\dot{V}_{totalGaz}$ le débit volumique total des gaz (L/min);

\dot{V}_{N_2} le débit volumique du N₂ (L/min), maintenu constante à 0,055L/min;

v_i la fraction volumique d'un gaz i produit (% v/v) mesurée par micro-GC;

\dot{V}_i le débit volumique d'un gaz i produit (L/min);

m_i la masse d'un gaz i produit (g);

V_i le volume d'un gaz i produit (L);

M_i la masse molaire d'un gaz i produit (g/mol);

V_m le volume molaire des gaz dans les CNTP (L/mol).

$m_{totalGazTorref}$ la masse totale de gaz produite par torréfaction.

Le rendement en gaz non-condensables est ensuite obtenu en calculant le rapport entre la masse totale de gaz produite et la masse anhydre de biomasse initiale.

III.8 Analyse GC-MS

Les espèces condensables sont analysées à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse (Agilent Technologies 6890) couplé à un détecteur MS (Agilent Technologies 5975) (Figure III.10). Le chromatographe est équipé d'un injecteur du type split/splitless. L'injection en mode split (ratio 1 : 10) est effectuée pour quantifier les espèces légères et le mode splitless pour les espèces lourdes. Les spécifications de la GC-MS et les paramètres de ces deux méthodes d'injection sont présentés dans le tableau III.6.

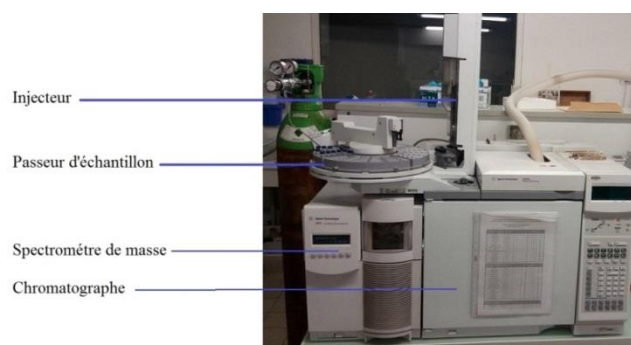


Figure III.10. GC-MS.

Tableau III.6. Spécifications de la GC-MS et paramètres des méthodes d'injection

Colonne capillaire	Agilent DB1701, 60 m x 0.25 mm x 0.25 μ m, 14% cyanopropyl-phenyl 86% PDMS
Gaz vecteur	Hélium, 1,9 mL.min ⁻¹
Volume d'injection	1 μ L
Température d'injection	250°C
Programme de température du four :	
Injection en mode split (ratio 1:10)	45°C (4 min) \rightarrow 120°C à 3°C/min \rightarrow 270°C à 20°C/min
Injection en mode splitless	45°C (4 min) \rightarrow 250°C à 3°C/min \rightarrow 270°C à 20°C/min et maintenu pendant 60 min.
Température de ligne de transfert	270 °C
Mode d'ionisation	Impact électronique
Energie d'ionisation	70 eV
Température de la source d'ion	230 °C
Température du quadripôle	150 °C

Les composés sont identifiés en comparant les spectres à la base de données NIST 2011. Une méthode analytique développée par l'Unité BioWooEb du Cirad permet la quantification de 83 composés présents dans les espèces condensables issues de la pyrolyse de biomasse lignocellulosique. Pour cela, des solutions contenant ces composés en différentes concentrations mélangées à des étalons internes de concentration connue ont été préalablement injectées pour construire des courbes d'étalonnage.

III.8.1 Préparation et injection des espèces condensables

Les espèces condensables diluées dans l'acétone et conservées en congélateur sont ramenées à température ambiante avant les analyses. Puis un volume d'environ 2 mL d'échantillon est filtré sur un micro-filtre en nylon de 0,45 μ m d'ouverture (Agilent). Ensuite, 1 mL de cette solution est prélevé et transféré dans un vial (flacon d'échantillonnage), auquel sont ajoutés 100 μ L d'un mélange contenant une quantité connue de quatre étalons internes deutérés (l'acide acétique D4, le phénol D6, le toluène D8 et le phénanthrene D10).

Les vials sont placés sur un passeur d'échantillon et ensuite 1 μ L de l'échantillon est injecté dans la colonne. La colonne est ensuite chauffée selon le mode d'injection programmé (split ou splitless, voir tableau III.6).

III.8.2 Identification et quantification des composés

L'identification des composés est effectuée en mode full scan, dont les spectres enregistrés comportent tous les ions produits à un instant donné [13]. L'identification des spectres de masse obtenus est réalisée par comparaison avec les spectres de masse référencés dans la base de données NIST 2011. Les algorithmes d'identification extraient de la base les spectres le plus similaires à celui du composé élué et affichent les propositions avec un indice de similarité [13].

Cependant, parmi les composés identifiables, seulement ceux dont les courbes de calibration ont été établies sont quantifiés. La quantification se fait en mode SIM (single ion monitoring) à partir de l'ion majoritaire de chaque composé. Les aires des pics des composés étalonnés sont donc déterminées sur les chromatogrammes affichés en mode SIM. La concentration de chaque composé présent dans la solution injectée est déterminée à partir de l'étalon interne associé, dont la concentration est connue. Cependant, cette concentration, en mg/l, ne reflète pas la concentration réelle du composé dans les condensables de torréfaction car les espèces condensables ont été récupérées avec rinçage à l'acétone. La concentration d'un composé i produit par torréfaction, en considérant la dilution est calculée selon l'équation 5 :

$$[i] = \frac{[i]_{GC-MS} \times V_{totalSolution}}{m_{condTorref}}$$

Équation 5. Calcul de la concentration d'un composé i produit par torréfaction.

avec $[i]$ la concentration d'un composé i dans les condensables de torrefaction (mg/g); $[i]_{GC-MS}$ la concentration d'un composé i dans la solution injectée en GC-MS (mg/l); $V_{totalSolution}$ le volume total de la solution, c'est-à-dire les condensables produits par torréfaction + l'acétone (l); $m_{condTorref}$ la masse totale de condensables produite par torréfaction (g).

La masse volumique des condensables de torréfaction est assimilée à de l'acétone (0,791 g/ml) car la solution est très diluée (concentration d'environ 2%). Le volume total de la solution ($V_{totalSolution}$) utilisé dans l'équation 5 a été donc calculé par :

$$V_{totalSolution} = \frac{m_{solution}}{0,791}$$

avec $V_{totalSolution}$ le volume total de la solution (condensables produits par torréfaction + l'acétone) (l) ; $m_{solution}$ la masse de la solution obtenue après la récupération des condensables avec rinçage à l'acétone (g).

La masse totale d'un composé i produit par torréfaction est ensuite obtenue à partir de la concentration calculée par l'équation 5. Puis, le rendement en composé i , en mg/g de biomasse, est obtenu en calculant le rapport entre sa masse totale et la masse anhydre de biomasse initiale utilisée pour le produire par torréfaction.

III.9 Conclusion

Ce chapitre a présenté d'une façon chronologique la démarche menée pour atteindre l'objectif de cette thèse. Après le choix des biomasses et leur prétraitement, nous avons confirmé que le procédé de déminéralisation employé ne modifie pas de manière significative la teneur des biopolymères constituant la biomasse. Nous pouvons donc supposer que l'effet de la présence du K sur la dégradation thermique que nous chercherons ensuite ne sera pas biaisé par la dégradation des carbohydrates, couramment observée lors des lavages acides.

La teneur en K des biomasses après l'imprégnation a varié de 0,01 à 6%, gamme de concentration dans laquelle l'effet du K sur la perte de masse est plus prononcé lors de la torréfaction.

Nous avons retenu des conditions moyennes de torréfaction (275°C et 25 ou 30% de perte de masse), généralement recherchées dans la plupart des applications. Les temps d'expérience nécessaires pour l'obtention de la perte de masse cible ont été définis à l'aide des expériences préliminaires de torréfaction.

La thermobalance et le réacteur de torréfaction présentés seront utilisés pour étudier l'effet de la présence du K sur la dégradation thermique des biomasses et sur le rendement des espèces condensables lors de la torréfaction. L'effet de la teneur en K sera aussi analysé sur la dégradation thermique de la cellulose, du xylane et de la lignine.

Références bibliographiques

- [1] A.E.A. (2013) 146. doi:1980-8550. . Abra[1] Abraf, Anuário Estatístico-Associação Brasileira de Produtores de Florestas Plantadas, Anuário Estatístico-Associação Brasileira de Produtores de Florestas Plantadas, Anuário Estatístico ABRAF. (2013) 146. doi:1980-8550.
- [2] T. Wigley, A.C.K. Yip, S. Pang, The use of demineralisation and torrefaction to improve the properties of biomass intended as a feedstock for fast pyrolysis, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. (2015). doi:10.1016/j.jaap.2015.02.007.
- [3] L.P. Christopher, Integrated Forest Biorefineries: Current State and Development Potential, in: *Integr. For. Biorefineries Challenges Oppor.*, 2013: pp. 1–66. doi:10.1039/9781849735063-00001.
- [4] T. Khazraie Shoulaifar, N. Demartini, O. Karlström, M. Hupa, Impact of organically bonded potassium on torrefaction: Part 1. Experimental, *Fuel*. 165 (2016) 544–552. doi:10.1016/j.fuel.2015.06.024.
- [5] P.J. Van Soest, J.B. Robertson, B.A. Lewis, Methods for Dietary Fiber, Neutral Detergent Fiber, and Nonstarch Polysaccharides in Relation to Animal Nutrition, *J. Dairy Sci.* 74 (2017) 3583–3597. doi:10.3168/jds.S0022-0302(91)78551-2.
- [6] Q. Liu, S. Wang, Y. Zheng, Z. Luo, K. Cen, Mechanism study of wood lignin pyrolysis by using TG–FTIR analysis, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 82 (2008) 170–177. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2008.03.007.
- [7] W.-H. Chen, J. Peng, X.T. Bi, A state-of-the-art review of biomass torrefaction, densification and applications, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 44 (2015) 847–866. doi:10.1016/j.rser.2014.12.039.
- [8] W.H. Chen, P.C. Kuo, Torrefaction and co-torrefaction characterization of hemicellulose, cellulose and lignin as well as torrefaction of some basic constituents in biomass, *Energy*. 36 (2011) 803–811. doi:10.1016/j.energy.2010.12.036.
- [9] B. Batidzirai, a. P.R. Mignot, W.B. Schakel, H.M. Junginger, a. P.C. Faaij, Biomass torrefaction technology: Techno-economic status and future prospects, *Energy*. 62 (2013) 196–214. doi:10.1016/j.energy.2013.09.035.
- [10] L. Shang, Upgrading Fuel Properties of Biomass by Torrefaction, Ph.D. (2012) 146. [http://orbit.dtu.dk/files/56263668/Ph.d.thesis - Lei Shang, klar til trykkeri.pdf](http://orbit.dtu.dk/files/56263668/Ph.d.thesis-LeiShang_klar_til_trykkeri.pdf).
- [11] X. Liu, X.T. Bi, Removal of inorganic constituents from pine barks and switchgrass, *Fuel Process. Technol.* 92 (2011) 1273–1279. doi:10.1016/j.fuproc.2011.01.016.
- [12] M.K. Le Thanh, Espèces condensables issues de torrefaction de biomasses lignocellulosiques : caractérisation aux échelles laboratoire et pilote, Université de Toulouse, 2015.
- [13] X. Fernandes, D. Cabrol-Bass, Analyse des Aromes, Ed. Techniques Ingénieur, n.d. <https://books.google.fr/books?id=-F1MG-SYYBQC>.

Chapitre IV

Effet du potassium sur la dégradation
thermique

Chapitre IV Effet du potassium sur la dégradation thermique

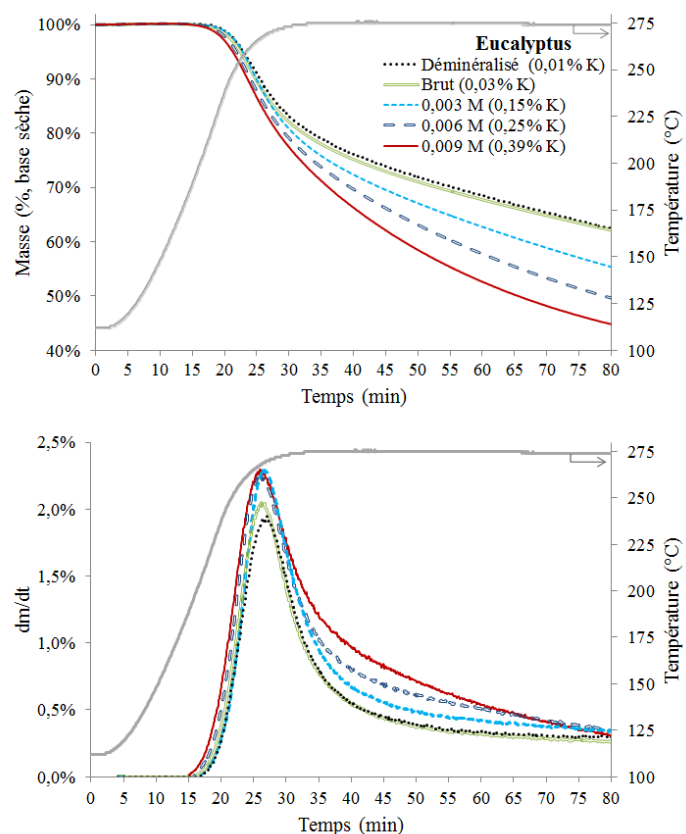
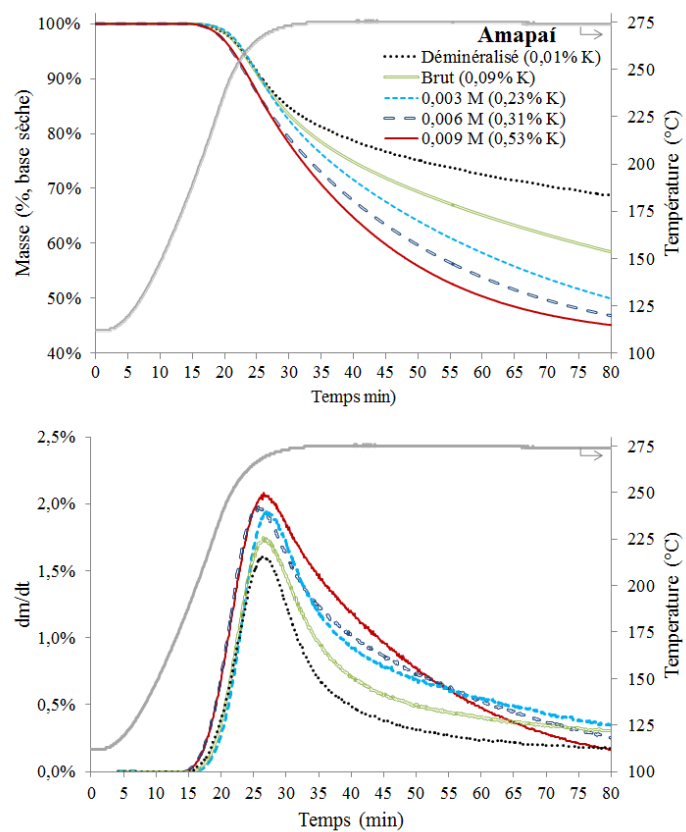
Ce chapitre présente les résultats des analyses thermogravimétriques menées sur des biomasses brutes, déminéralisées et imprégnées avec du K_2CO_3 . L'analyse du comportement des constituants majoritaires de la biomasse – la cellulose, les hémicelluloses (représentées par le xylane) et la lignine – a été réalisée pour contribuer à la compréhension du comportement des biomasses lors de leurs torrifications.

Rappelons que les expériences ont été réalisées sous atmosphère inerte et en présence d'un mélange de gaz simulant de façon simplifiée les gaz de combustion (6,8% d' O_2 , 9% de CO_2 et 84,2% de N_2). Les résultats sont exprimés sur base sèche.

IV.1 Effet du K sur la dégradation thermique des biomasses et des biopolymères sous atmosphère inerte

Les courbes TG et DTG à 275°C de l'eucalyptus, de l'amapá et du miscanthus (bruts, déminéralisés et imprégnés) sont présentées dans les Figures IV.1, IV.2 et IV.3.

L'impact de la teneur en K sur la perte de masse des trois biomasses est manifeste et s'accroît avec le temps de torrification. Le rendement en solide diminue considérablement avec l'augmentation de la teneur en K. Par exemple, pour l'échantillon déminéralisé d'eucalyptus, la perte de masse après 40 min est d'environ 24% et, après l'ajout de K à 0,387% (0,009 M), la perte de masse atteint 34%. Cette tendance a également été observée par Saleh *et al.* [1] et Shoulaifar *et al.* [2] lors de leurs expériences de torrification (<300°C). Ces derniers auteurs [2] ont remarqué l'effet catalytique du potassium jusqu'à une concentration de 0,6% K m/m. Au-delà de cette concentration, l'addition de K dans la biomasse n'aurait plus d'effet tangible sur l'augmentation de la perte de masse. Selon eux, cette limite pourrait être associée au fait que, dans les échantillons imprégnés jusqu'à 0,6% K, le K est lié aux groupes carboxyliques (existant principalement dans les hémicelluloses) qui se dégradent lors de la torrification. Pour les échantillons imprégnés avec des teneurs en K au-dessus de 0,6%, le K ajouté est lié aux groupes carboxyliques des hémicelluloses mais aussi aux groupes phénoliques de la lignine, dont la dégradation est moins intense pendant la torrification.

Figure IV.1. Courbes TG et DTG à 275°C de l'eucalyptus (brut, déminéralisé et imprégné avec du K_2CO_3) sous azote.Figure IV.2. Courbes TG et DTG à 275°C de l'amaçaï (brut, déminéralisé et imprégné avec du K_2CO_3) sous azote.

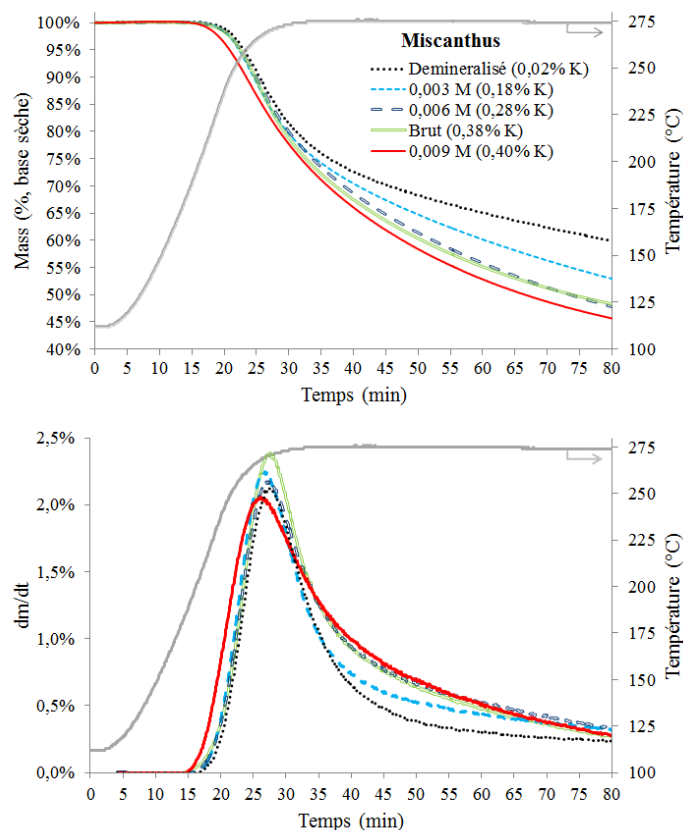


Figure IV.3. Courbes TG et DTG à 275°C du miscanthus (brut, déminéralisé et imprégné avec du K_2CO_3) sous azote.

À l'inverse, les résultats des études menées aux températures de pyrolyse ($>400^\circ\text{C}$) ont montré un rendement en solide croissant avec une augmentation de la teneur en potassium [3–5]. Yang *et al.* [6] ont étudié l'influence de l'ajout de K_2CO_3 sur la pyrolyse de la cellulose et du xylane (hémicellulose), en y ajoutant le sel de façon à obtenir différentes concentrations de K (0, 0,56, 2,84, 5,60 % en masse). Ils ont observé des comportements thermiques différents pour la cellulose selon la gamme de température ($220\text{--}315^\circ\text{C}$ ou $315\text{--}390^\circ\text{C}$). Pour la gamme de $220\text{--}315^\circ\text{C}$, la perte de masse a augmenté avec l'augmentation de la teneur en K, tandis que l'opposé a été observé pour entre 315 et 390°C . Ainsi, à des températures supérieures à 315°C , plus la teneur en K est importante plus la perte de masse est faible. En conséquence, malgré l'augmentation de la perte de masse aux faibles températures ($220\text{--}315^\circ\text{C}$), le rendement en solide du procédé global (jusqu'à 390°C) est plus important lorsque K est ajouté qu'avec les produits bruts. De façon analogue, nous pouvons constater dans les courbes TG de la cellulose de notre étude (Figure IV.4) qu'entre 20 et 37 min le rendement en solide de la cellulose imprégnée est inférieur à celui de la cellulose brute. À partir de 37min (les courbes se croisent à ce temps de réaction) le rendement en solide de l'échantillon imprégné devient supérieur à celui de la cellulose pure, ce qui explique le rendement final bien supérieur en

présence de potassium. Yang *et al.* [6] ont également observé que la perte de masse du xylane pour la gamme 220-315°C n'a pas changé de manière significative avec l'augmentation de la teneur en K. Ces résultats sont corroborés par le profil TG du xylane obtenu à 275°C de notre étude (Figure IV.4).

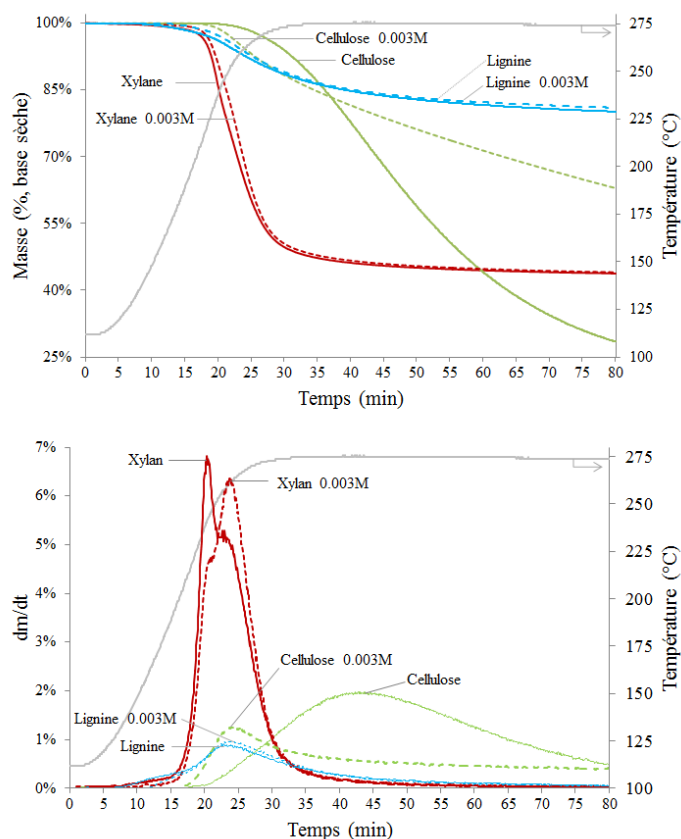


Figure IV.4. Courbes TG et DTG à 275°C de la cellulose, de la lignine et du xylane, brutes et imprégnées avec du K_2CO_3 sous azote.

Comme montré sur la figure IV.4, les courbes TG pour le xylane brut et le xylane imprégné sont presque superposées. Nous pouvons observer seulement un léger décalage du pic DTG de 20 à 24 min (240 à 262 °C). Jensen *et al.* [7] et Nowakowski et Jones [5] n'ont pas observé d'influence de l'addition de potassium sur le rendement solide du xylane dans des conditions de pyrolyse (>400°C). Ces auteurs ont spéculé qu'en raison de la teneur importante en métal alcalin du xylane brut, l'impact d'une addition supplémentaire de potassium est faible. L'insensibilité du xylane à l'addition de K peut être aussi due au fait que les polymères isolés ne sont pas affectés de la même manière qu'au sein de la biomasse [7]. Shoulaifar *et al.* [2] ont remarqué un effet plus important de la présence du K sur la perte de masse des hémicelluloses et de la cellulose pendant la torréfaction. La différence entre leurs résultats et

les nôtres est peut-être due au fait que nous avons utilisé des constituants différents. Nous avons retenu le xylane comme représentant des hémicelluloses et de la cellulose cristalline tandis que les autres auteurs ont utilisé le galactoglucomannan comme représentant des hémicelluloses et le papier filtre Whatman comme échantillon de cellulose.

Les échantillons d'eucalyptus, d'amapá et de miscanthus ont suivi la même tendance croissante de perte de masse avec addition de K_2CO_3 que la cellulose étudiée par Yang *et al.* [6] à 220-315 °C. Comme l'ont observé ces auteurs, l'ajout de K_2CO_3 a entraîné un décalage de la dégradation d'une partie de la cellulose vers des températures plus faibles ($\approx 260^\circ C$). Ces auteurs signalent qu'en présence de K, la décomposition de la cellulose entraîne la formation de produits gazeux et liquides au lieu de simplement provoquer une diminution de la cristallinité comme attendu aux faibles températures. Ce décalage a également été rapporté par Nowakowski et Jones [5] et Jensen *et al.* [7] dans des conditions de pyrolyse ($>400^\circ C$). De même, pour notre étude, comme présenté sur la figure IV.4, la vitesse maximale de perte de masse pour la cellulose est décalée de 44 à 24 min (de 275 à environ 262 °C). Cependant, elle est inférieure à la vitesse de perte de masse observée pour la cellulose brute.

Par conséquent, les pics DTG d'eucalyptus, de l'amapá et du miscanthus montrés sur les figures IV.1, IV.2 et IV.3 représentent possiblement la dégradation thermique du xylane avec une contribution de la décomposition thermique partielle de la cellulose, induite par la présence de potassium.

L'ajout de K_2CO_3 n'a montré aucune influence sur le profil d'évolution de la masse de la lignine. S'il existe un effet catalytique du potassium sur la dégradation thermique de la lignine aux températures de torréfaction, il ne peut être détecté avec le polymère isolé de la biomasse.

IV.2 Effet du K sur la dégradation thermique des biomasses et des biopolymères en présence de gaz de combustion

Les courbes TG et DTG à 275°C de l'eucalyptus, de l'amapá et du miscanthus (bruts, déminéralisés et imprégnés) sont présentées dans les Figures IV.5, IV.6 et IV.7.

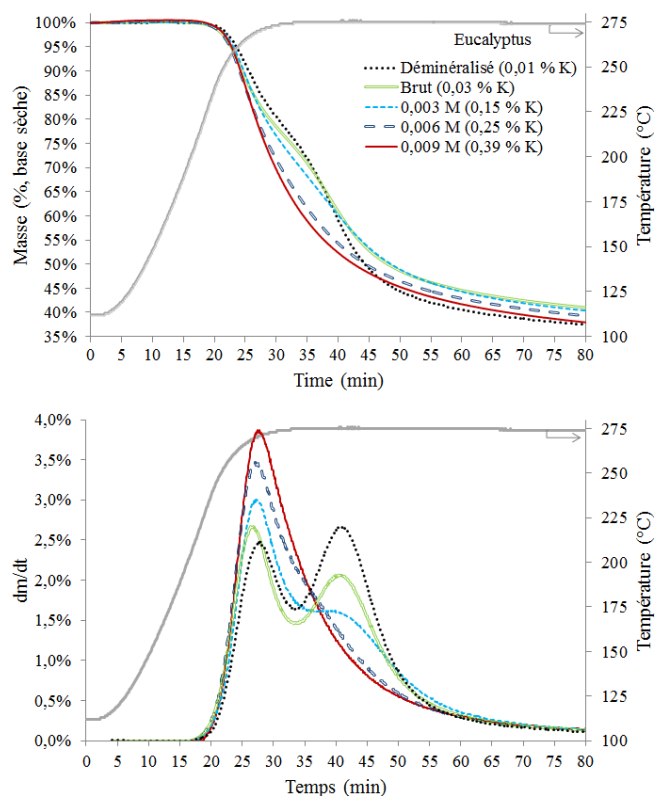


Figure IV.5. Courbes TG et DTG à 275°C de l'eucalyptus (brut, déminéralisé et imprégné avec du K_2CO_3) en présence de gaz de combustion. Les échantillons sont listés dans la légende par ordre croissant de teneur en K.

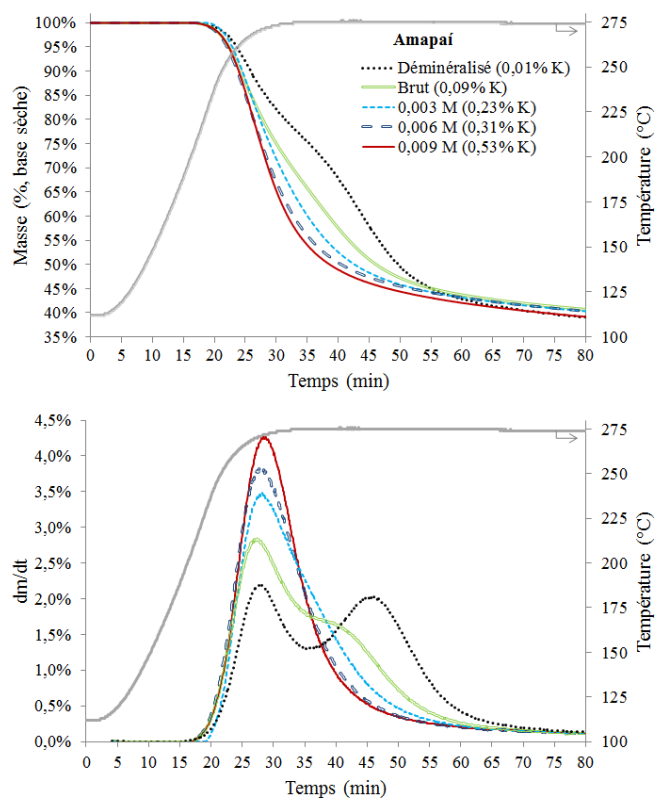


Figure IV.6. Courbes TG et DTG à 275°C de l'amapaï (brut, déminéralisé et imprégné avec du K_2CO_3) en présence de gaz de combustion. Les échantillons sont listés dans la légende par ordre croissant de teneur en K.

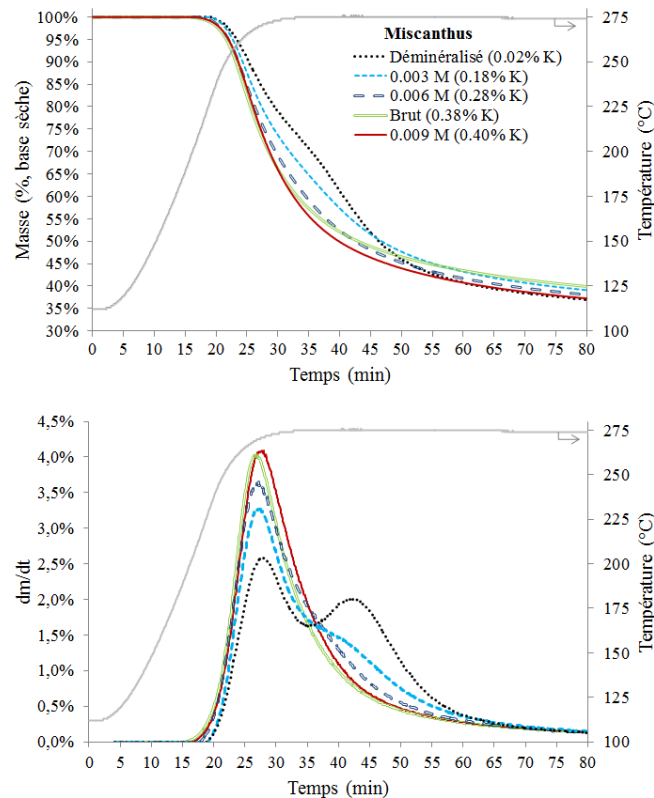


Figure IV.7. Courbes TG et DTG à 275°C du miscanthus (brut, déminéralisé et imprégné avec du K_2CO_3) en présence de gaz de combustion. Les échantillons sont listés dans la légende par ordre croissant de teneur en K.

Pour la torréfaction menée en présence de gaz de combustion, nous constatons que :

- Les pics des courbes DTG des trois biomasses sont plus importants que ceux sous azote, autant pour les échantillons déminéralisés que pour ceux imprégnés avec du K. Ce résultat est peut-être dû, sans tenir compte de l'effet catalytique du K sur la perte de masse, à une oxydation de la biomasse, la réaction avec CO_2 ne se déroulant probablement pas ou faiblement à cette température [8,9].
- Comme pour l'atmosphère inerte, la perte de masse des biomasses (eucalyptus, amapaï et miscanthus) est plus importante lorsque la teneur en potassium augmente. Cependant, cet effet est observable jusqu'à environ 45 min (courbes distinctes). Au temps plus long, les courbes se rapprochent et, à la fin du palier, le rendement en solide est similaire pour tous les échantillons ($\approx 40\%$) (Figure IV.8). Sous azote, à l'inverse, cet effet devient plus prononcé lorsque le temps de torréfaction progresse. À la fin du palier de torréfaction, les courbes sont bien séparées pour les trois biomasses (Figures IV.1 à IV.3). Les rendements en solide sont très différents et varient de façon inversement proportionnelle à la teneur en K des biomasses. Les temps requis pour atteindre une perte de masse cible (25% pour les bois et 30% pour le miscanthus) pour

les deux atmosphères étudiées à partir des courbes TGA sont présentés sur la Figure IV.9. Rappelons que ces temps sont inférieurs à ceux obtenus sur le réacteur à l'échelle laboratoire (présentés dans le chapitre III) car les vitesses de chauffe effectives ne sont pas semblables.

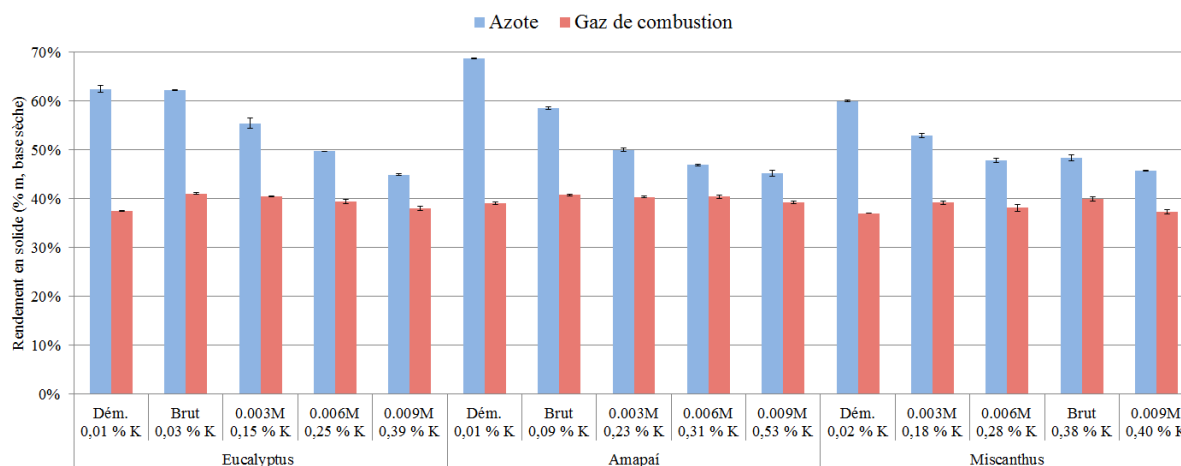


Figure IV.8. Comparaison entre les rendements en solide des biomasses après 50min de palier à 275°C en ATG, sous azote et en présence de gaz de combustion. Les barres d'erreur représentent les valeurs minimale et maximale des essais de répétabilité.

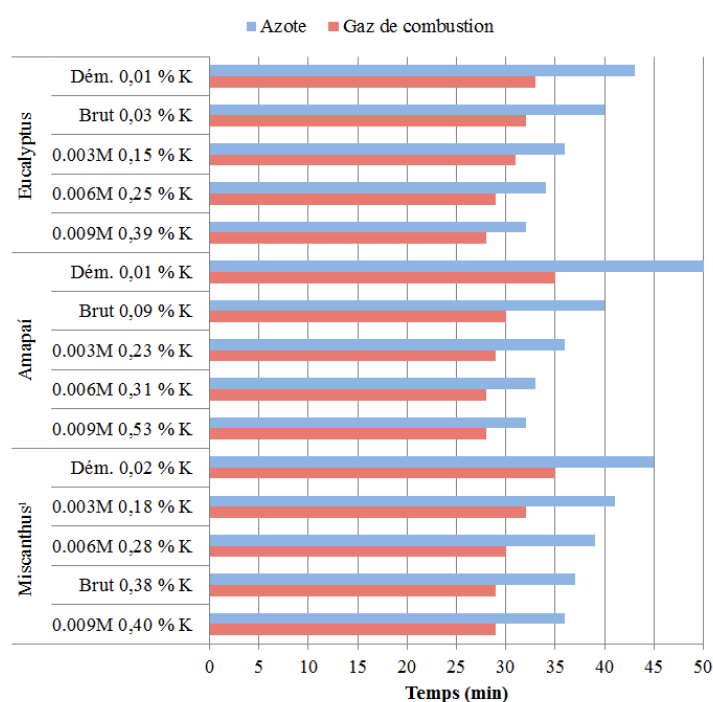


Figure IV.9. Comparaison entre le temps requis pour atteindre une perte de masse cible (25% ou 30%) à 275°C en ATG, sous azote et en présence de gaz de combustion.

- c) Pour les trois biomasses, les courbes de perte de masse des échantillons déminéralisés et de ceux ayant une très faible teneur en K sont divisées en deux étapes. La séparation de ces étapes se caractérise par un point d'inflexion dans la courbe de perte de masse et par la présence de deux pics DTG : un à environ 27 min et un autre à environ 45min. Au fur et à mesure que la teneur en K augmente, le deuxième pic disparaît et les courbes présentent un seul pic à environ 27min, comme sous azote (environ 25min).
- d) Pour toutes les biomasses, l'effet catalytique du potassium sur la vitesse maximale de perte de masse est bien plus évident qu'en milieu inerte. Pour l'eucalyptus, le pic de DTG augmente d'environ 56% en passant de l'échantillon déminéralisé à celui imprégné à 0.009M. Sous azote, cette variation est plus faible, à environ 28%. Pour l'amapáí, la variation est encore plus importante : de l'ordre de 100%, contre environ 37% sous azote. Pour le miscanthus, la variation est d'environ 60% tandis qu'en milieu inerte les vitesses maximales de réaction ne suivent pas une tendance claire selon la teneur en potassium.

Ces observations faites, nous essayerons de répondre aux questions suivantes :

- **Pourquoi certaines courbes DTG présentent deux pics en présence de gaz de combustion ?**

Comme évoqué dans le chapitre II, la pyrolyse oxydante de la biomasse présente deux pics dans les courbes de DTG : le premier est lié à la pyrolyse classique en parallèle à l'oxydation de la biomasse et le deuxième est dû à l'oxydation du charbon produit dans l'étape précédente [10–13]. Dans le cas de la torréfaction en présence d'oxygène, elle se produirait en deux étapes successives ou par deux réactions parallèles : la première correspond à la torréfaction classique, où les hémicelluloses se décomposent majoritairement ainsi qu'une partie mineure de la lignine et de la cellulose, et la seconde est le résultat de l'oxydation des trois biopolymères [14,15]. L'oxydation du char produit n'aurait pas lieu lors de la torréfaction car cette étape commence à des températures plus élevées ($\approx 320\text{--}360^\circ\text{C}$) [16]. De même, l'effet du CO_2 réagissant avec le char aux températures de torréfaction est considéré comme négligeable [8,17].

Pour les trois biomasses, seuls les échantillons déminéralisés ou ayant une très faible teneur en K présentent deux pics DTG. Pour ces échantillons, le premier pic est probablement lié à la dégradation thermique des hémicelluloses avec une contribution mineure des autres polymères. Le deuxième pic est censé être lié à l'oxydation des trois biopolymères, mais est

probablement imputable à la cellulose, car au fur et à mesure que la teneur en K augmente, le pic est réduit jusqu'à disparaître. Cela peut être dû au décalage de la dégradation thermique de la cellulose vers des températures faibles, comme dans le cas des réactions en milieu inerte. Dans ce cas, l'oxydation de la cellulose se déroule à des temps plus courts (≈ 27 min en présence de K contre ≈ 45 min sans K), contribuant à l'augmentation du pic de DTG des biomasses à ≈ 27 min.

Cette hypothèse peut être partiellement validée par le comportement thermique de la cellulose pure et imprégnée avec du K, présenté dans la figure IV.10. Nous voyons que la courbe de DTG de la cellulose pure, présente un seul pic, comme dans le cas des essais sous azote. Cependant il apparaît plus tôt (≈ 38 min) que dans des conditions inertes (≈ 44 min). En outre, la vitesse de réaction maximale est environ 75% supérieure à celle du milieu inerte, probablement due à l'oxydation.

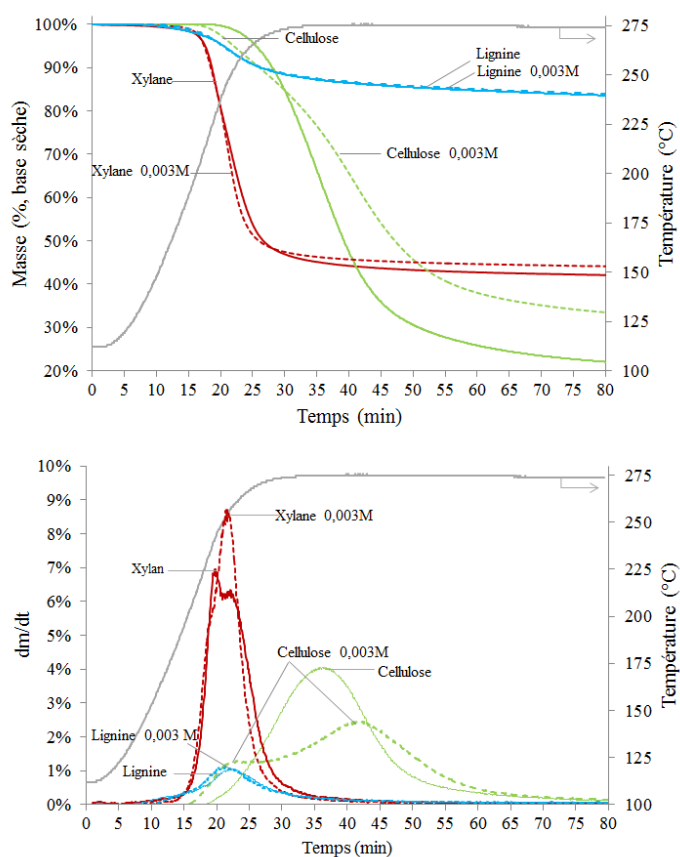


Figure IV.10. Courbes TG et DTG à 275°C de la cellulose, de la lignine et du xylane, brutes et imprégnées avec du K_2CO_3 en présence de gaz de combustion.

La cellulose imprégnée présente deux pics en DTG (≈ 22 min et ≈ 42 min) tandis qu'en milieu inerte, elle n'en présente qu'un (≈ 25 min). Néanmoins, sous azote, après ce pic, la

vitesse de dégradation ralenti jusqu'à une valeur nulle, tandis qu'en présence d'oxygène, elle augmente une deuxième fois, entraînant l'apparition du deuxième pic. Nous pouvons donc supposer que le premier pic est plutôt lié à l'effet de l'addition du K et le deuxième à la présence d'oxygène. Dans ce cas, comme constaté pour les biomasses dans les figures IV.5, IV.6 et IV.7, si nous avons testé différentes concentrations de potassium pour la cellulose, son oxydation se produirait plus tôt ; le premier pic augmenterait, et le deuxième pic disparaîtrait lorsque la concentration de potassium augmente.

Etant donné que nous stoppons la torréfaction à l'échelle laboratoire à 25% de perte de masse pour les essences de bois et à 30% pour le miscanthus selon notre protocole opératoire, l'oxydation correspondante au deuxième pic observé dans les courbes DTG de biomasses déminéralisées n'aura probablement pas lieu. Cependant, l'oxydation correspondant au premier pic (en parallèle à la torréfaction classique) devrait se dérouler.

De même que pour l'atmosphère inerte, le rôle du K sur la décomposition du xylane et de la lignine est moins évident que pour la cellulose. Dans le cas du xylane, brut et imprégné, le rendement en solide à la fin du palier est d'environ 45% pour les deux atmosphères étudiées (Figure IV.11). L'unique changement observé est l'augmentation d'environ 35% de la vitesse de réaction maximale du xylane imprégné en présence de gaz de combustion par rapport à celle du xylane imprégné en milieu inerte. Cette différence est certainement due à l'oxydation de ce polymère.

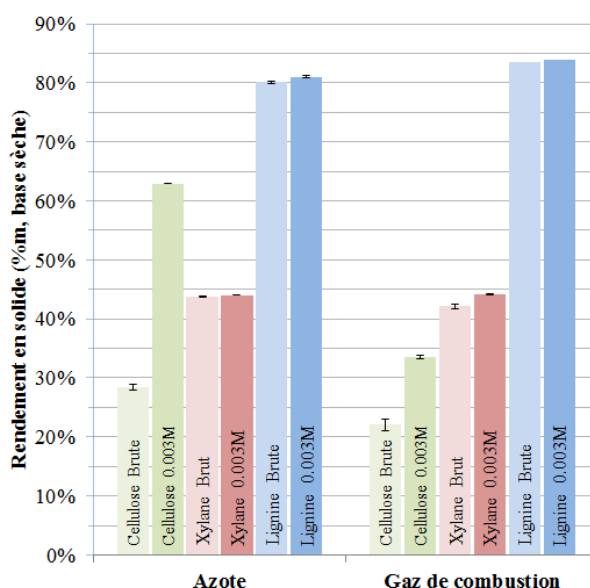


Figure IV.11. Comparaison entre les rendements en solide pour les biopolymères bruts et imprégnés après 50min de palier à 275°C en ATG, sous azote et en présence de gaz de combustion. Les barres d'erreur représentent les valeurs minimale et maximale des essais de répétabilité.

Quant aux vitesses maximales de dégradation de la lignine, aucun changement n'a été observé, ni lié à l'ajout de K ni aux conditions oxydantes. Nous avons observé une légère augmentation du rendement en solide en présence de gaz de combustion par rapport au milieu inerte. Le rendement en solide à la fin du palier est 4% supérieur pour la lignine brute et 3,5% pour la lignine imprégnée. Cette augmentation légère de rendement en présence d'oxygène par rapport au milieu inerte a été également observée par Kibet *et al.* [18] lors de la pyrolyse oxydante de la lignine à 300°C en présence de 4% d'oxygène. Ils ont utilisé un réacteur tubulaire isotherme et ont pyrolysé 30mg de lignine à 200, 300, 400 et 500°C. À 200°C, le rendement en solide était d'environ 88% en atmosphère inerte contre environ 80% en milieu oxydant. À 300°C, le rendement en atmosphère inerte devient inférieur à l'atmosphère oxydante, à environs 70% contre 73%. À 400°C, le rendement en milieu inerte atteint $\approx 49\%$, contre $\approx 45\%$ en milieu oxydant. À 500°C, il est d'environ 36% en milieu inerte contre environ 3% sous atmosphère oxydante. Les raisons pour l'obtention d'un rendement en solide $\approx 4\%$ supérieur en milieu oxydant à 300°C n'ont pas été discutées.

- **Pourquoi les vitesses de dégradation maximales des trois biomasses sont-elles potentialisées en présence de gaz de combustion ? (Comparer figures IV.1 à IV.3 avec les figures IV.5 à IV.7).**

Comme déjà rappelé dans cette section et également dans le chapitre II, la torréfaction en présence d'oxygène englobe la torréfaction classique (où les hémicelluloses se décomposent majoritairement ainsi qu'une partie mineure de la lignine et de la cellulose) et l'oxydation des trois biopolymères en parallèle ou consécutivement [14,15]. Selon Pan et Richards [15], le potassium présent dans la biomasse catalyse la dégradation classique (réduction de la température initiale de décomposition de la biomasse et diminution de la température correspondante au pic de dégradation) ainsi que les réactions d'oxydation, tout en intensifiant la perte de masse aux faibles températures ($\approx 250^\circ\text{C}$). Cela explique les vitesses de dégradation maximales bien plus importantes en atmosphère oxydante par rapport au milieu inerte.

IV.3 Conclusion

Ce chapitre décrit l'effet du K sur la dégradation thermique des biomasses et de ses constituants, en atmosphère inerte et en présence de gaz de combustion.

Les essais ATG sous azote à 275°C ont montré que la perte de masse augmente lorsque la teneur en potassium des biomasses augmente et, par conséquent, des temps de torréfaction plus courts sont suffisants pour obtenir une perte de masse recherchée. Cela semble être dû au décalage de la dégradation thermique de la cellulose vers des températures plus faibles, induit par la présence de potassium.

Les essais ATG en présence de gaz de combustion ont montré la même tendance de réduction du temps requis pour atteindre la perte de masse cible avec l'augmentation de la teneur en K. Cependant, les vitesses de réaction maximales sont bien plus élevées que sous azote, car la biomasse subit des réactions d'oxydation en plus de la décomposition classique.

Références bibliographiques

- [1] S.B. Saleh, B.B. Hansen, P.A. Jensen, K. Dam-Johansen, Influence of biomass chemical properties on torrefaction characteristics, *Energy and Fuels*. 27 (2013) 7541–7548. doi:10.1021/ef401788m.
- [2] T. Khazraie Shoulaifar, N. Demartini, O. Karlström, M. Hupa, Impact of organically bonded potassium on torrefaction: Part 1. Experimental, *Fuel*. 165 (2016) 544–552. doi:10.1016/j.fuel.2015.06.024.
- [3] S.W. Banks, D.J. Nowakowski, A. V. Bridgwater, Impact of Potassium and Phosphorus in Biomass on the Properties of Fast Pyrolysis Bio-oil, *Energy & Fuels*. (2016) acs.energyfuels.6b01044. doi:10.1021/acs.energyfuels.6b01044.
- [4] D.J. Nowakowski, J.M. Jones, R.M.D. Brydson, A.B. Ross, Potassium catalysis in the pyrolysis behaviour of short rotation willow coppice, *Fuel*. 86 (2007) 2389–2402. doi:10.1016/j.fuel.2007.01.026.
- [5] D.J. Nowakowski, J.M. Jones, Uncatalysed and potassium-catalysed pyrolysis of the cell-wall constituents of biomass and their model compounds, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 83 (2008) 12–25. doi:10.1016/j.jaap.2008.05.007.
- [6] H. Yang, R. Yan, H. Chen, C. Zheng, D.H. Lee, D.T. Liang, Influence of mineral matter on pyrolysis of palm oil wastes, *Combust. Flame*. 146 (2006) 605–611. doi:10.1016/j.combustflame.2006.07.006.
- [7] A. Jensen, K. Dam-Johansen, M.A. Wójtowicz, M.A. Serio, TG-FTIR Study of the Influence of Potassium Chloride on Wheat Straw Pyrolysis, *Energy & Fuels*. 12 (1998) 929–938. doi:10.1021/ef980008i.
- [8] A. Sarvaramini, F. Larachi, Integrated biomass torrefaction - Chemical looping combustion as a method to recover torrefaction volatiles energy, *Fuel*. 116 (2014) 158–167. doi:10.1016/j.fuel.2013.07.119.
- [9] D. Eseltine, S.S. Thanapal, K. Annamalai, D. Ranjan, Torrefaction of woody biomass (Juniper and Mesquite) using inert and non-inert gases, *Fuel*. 113 (2013) 379–388. doi:10.1016/j.fuel.2013.04.085.
- [10] Y. Su, Y. Luo, W. Wu, Y. Zhang, S. Zhao, Characteristics of pine wood oxidative pyrolysis: Degradation behavior, carbon oxide production and heat properties, *J. Anal.*

- Appl. Pyrolysis. 98 (2012) 137–143. doi:10.1016/j.jaap.2012.07.005.
- [11] A. Anca-Couce, N. Zobel, A. Berger, F. Behrendt, Smouldering of pine wood: Kinetics and reaction heats, *Combust. Flame*. 159 (2012) 1708–1719. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.combustflame.2011.11.015.
- [12] M. Amutio, G. Lopez, R. Aguado, M. Artetxe, J. Bilbao, M. Olazar, Kinetic study of lignocellulosic biomass oxidative pyrolysis, *Fuel*. 95 (2012) 305–311. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2011.10.008.
- [13] E. Daouk, L. Van de Steene, F. Paviet, S. Salvador, Thick wood particle pyrolysis in an oxidative atmosphere, *Chem. Eng. Sci.* 126 (2015) 608–615. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2015.01.017.
- [14] Y. Uemura, W. Omar, N.A. Othman, S. Yusup, T. Tsutsui, Torrefaction of oil palm EFB in the presence of oxygen, *Fuel*. 103 (2013) 156–160. doi:10.1016/j.fuel.2011.11.018.
- [15] W.-P. Pan, G.N. Richards, Volatile products of oxidative pyrolysis of wood: Influence of metal ions, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 17 (1990) 261–273. doi:10.1016/0165-2370(90)85015-F.
- [16] D.A.E. Butt, Formation of phenols from the low-temperature fast pyrolysis of Radiata pine (*Pinus radiata*): Part I. Influence of molecular oxygen, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 76 (2006) 38–47. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2005.07.003.
- [17] S.S. Thanapal, W. Chen, K. Annamalai, N. Carlin, R.J. Ansley, D. Ranjan, Carbon dioxide torrefaction of woody biomass, *Energy and Fuels*. 28 (2014) 1147–1157. doi:10.1021/ef4022625.
- [18] J. Kibet, L. Khachatryan, B. Dellinger, Molecular Products and Radicals from Pyrolysis of Lignin, *Environ. Sci. Technol.* 46 (2012) 12994–13001. doi:10.1021/es302942c.

Chapitre V

Effet du potassium sur les produits de torréfaction

Chapitre V Effet du potassium sur les produits de torréfaction

Ce chapitre présente les résultats des expériences de torréfaction à l'échelle laboratoire pour les biomasses déminéralisées et imprégnées avec du K_2CO_3 . Comme pour les analyses thermogravimétriques (ATG), les essais ont été réalisés sous atmosphère inerte et en présence d'un mélange de gaz simulant de façon simplifiée les gaz de combustion.

Nous présenterons d'abord les bilans massiques pour chacune des atmosphères étudiées et ensuite, nous discuterons l'influence du potassium sur le rendement de certaines espèces condensables, en comparant les résultats obtenus en milieu inerte (azote) et oxydant (gaz de combustion). Rappelons que l'eucalyptus, l'amapá et le miscanthus ont été torréfiés sous azote et seulement ces deux derniers ont été torréfiés en présence de gaz de combustion. Les résultats sont exprimés sur base sèche.

V.1 Bilan massique des expériences de torréfaction sous atmosphère inerte

Les bilans massiques des expériences de torréfaction menées en lit fixe à l'échelle laboratoire à 275°C pour les trois biomasses ayant différentes teneurs en potassium sont présentés sur la figure V.1 et sont également détaillés dans le tableau V.1.



Figure V.1. Bilan massique (% m/m) des expériences de torréfaction de l'eucalyptus, amapá et miscanthus sous azote à 275°C. Les barres d'erreur représentent les valeurs minimale et maximale des deux essais de répétabilité. Dém. = déminéralisé.

Tableau V.1. Bilan massique (% m/m) des expériences de torréfaction de l'eucalyptus, amapaï et miscanthus sous azote à 275°C.

Type de biomasse		¹ Perte de masse cible	² Solide torréfié (moy. de 2 essais)	³ Ecart absolu à la moy.	² Espèces condens. (moy. de 2 essais)	³ Ecart absolu à la moy.	² Gaz non-condens. (moy. de 2 essais)	³ Ecart absolu à la moy.	² Bilan massique global (moy. de 2 essais)	³ Ecart absolu à la moy.
		% m/m								
Eucalyptus	Dém.		76,1	±0,1	18,7	±0,4	2,9	±0,0	97,8	0,5
	0.003 M	25	74,1	±0,0	15,2	±0,3	5,1	±0,1	94,5	0,5
	0.006 M		74,2	±0,2	16,1	±0,1	5,4	±0,2	95,8	0,1
	0.009 M		74,0	±0,2	15,6	±0,1	5,6	±0,1	95,3	0,3
Amapaï	Dém.		75,7	±0,0	19,4	±0,1	3,6	±0,1	98,7	0,1
	0.003 M	25	75,3	±0,2	15,0	±0,3	5,6	±0,1	95,9	0,6
	0.006 M		75,4	±0,4	14,7	±0,2	5,4	±0,1	95,5	0,1
	0.009 M		75,5	±0,2	14,0	±0,4	5,1	±0,1	94,6	0,1
Miscanthus	Dém.		69,1	±0,1	25,4	±0,3	4,0	±0,0	98,5	0,4
	0.003 M	30	71,3	±0,1	20,8	±0,5	5,7	±0,0	97,8	0,5
	0.006 M		69,5	±0,1	21,0	±0,4	6,4	±0,0	96,9	0,2
	0.009 M		70,6	±0,0	19,8	±0,6	6,2	±0,1	96,6	0,4

¹Base sèche. ²La valeur indiquée correspond à la moyenne des deux essais de répétabilité. ³La valeur d'écart indiquée correspond à l'écart absolu à la moyenne des deux essais de répétabilité

Les bilans massiques bouclent entre 94,5 et 98,7% m/m, avec un écart compris entre 0,1 et 0,6% m/m (l'écart absolu à la moyenne des deux essais de répétabilité). Etant donné que le solide est pesé avec une grande précision et que l'analyse des gaz est plutôt précise (voir la faible disparité existante entre les valeurs des deux essais de répétabilité pour le solide et le gaz dans le tableau V.1) les pertes sont supposées provenir de la récupération des espèces condensables. Nous constatons pour les trois biomasses que les bilans massiques bouclent moins bien lorsque la teneur en potassium augmente. On peut supposer que la composition de la fraction condensable évolue vers des espèces volatiles difficiles à piéger dans le dispositif de condensation utilisé lorsque la teneur en K augmente, expliquant le bilan massique moins complet pour les échantillons imprégnés.

On constate que, quelle que soit la biomasse, le rendement en espèces condensables est plus important pour les échantillons déminéralisés (18,7, 19,4 et 25,4% respectivement pour l'eucalyptus, l'amapaï et le miscanthus) que pour les échantillons imprégnés (environ 15% pour l'eucalyptus et l'amapaï et d'environ 20% pour le miscanthus). Cependant, nous ne voyons pas une tendance claire de diminution de ce rendement lorsque la teneur en potassium augmente.

Concernant la phase solide, rappelons que nous avons fixé à 25% la perte de masse pour les bois (d'eucalyptus et d'amapaï) et à 30% pour le miscanthus. Donc, pour les

expériences à l'échelle laboratoire, nous ne discutons évidemment pas de l'évolution du rendement en solide en fonction de la teneur en potassium.

En ce qui concerne les gaz non-condensables, on constate que, quelle que soit la biomasse, les échantillons déminéralisés produisent moins de gaz (2,9, 3,6 et 4,0% respectivement pour l'eucalyptus, l'amapáí et le miscanthus) que les échantillons imprégnés avec du potassium (environ 5% pour l'eucalyptus et l'amapáí et environ 6% pour le miscanthus). Cette augmentation du rendement en gaz lorsque la teneur en potassium augmente est discutée dans la section suivante.

Composition des gaz non-condensables sous azote

Les rendements en CO et CO₂ pour les trois biomasses sont présentés dans la figure V.2. Seulement des traces de H₂, CH₄, C₂H₄ et C₂H₆ ont été détectées et ne sont donc pas tracées. Les rendements en CO et CO₂ augmentent en présence de potassium jusqu'à un certain niveau, à partir duquel le rendement se stabilise ou se réduit.

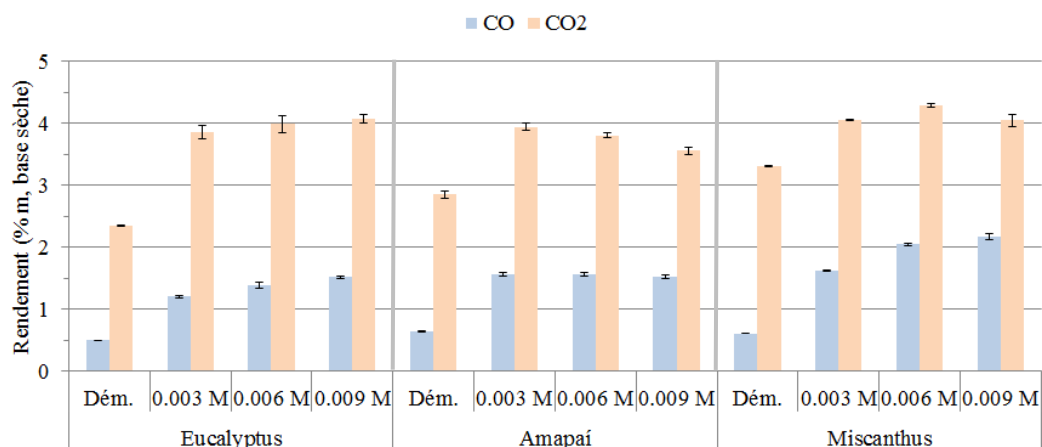


Figure V.2. Rendements en CO et CO₂ des essais de torréfaction sur le réacteur de torréfaction à l'échelle laboratoire sous azote. Les barres d'erreur représentent les valeurs minimale et maximale des deux essais de répétabilité.

Comme montré dans la figure V.3, l'effet du potassium est également observable sur l'évolution du rendement des gaz non-condensables au cours des expériences. Pour les échantillons d'eucalyptus, les pics de production de CO et de CO₂ augmentent lorsque la teneur en K augmente.

Pour les échantillons d'amapáí et de miscanthus, nous avons constaté qu'au-dessus de 0,23% K (0,003 M), l'augmentation de la teneur en K n'affecte plus le rendement en CO₂, puisque les pics de rendement correspondant aux échantillons 0.003, 0.006 et 0.009 M sont

quasiment superposés. Cependant, les pics correspondants au rendement en CO augmentent lorsque la teneur en potassium augmente.

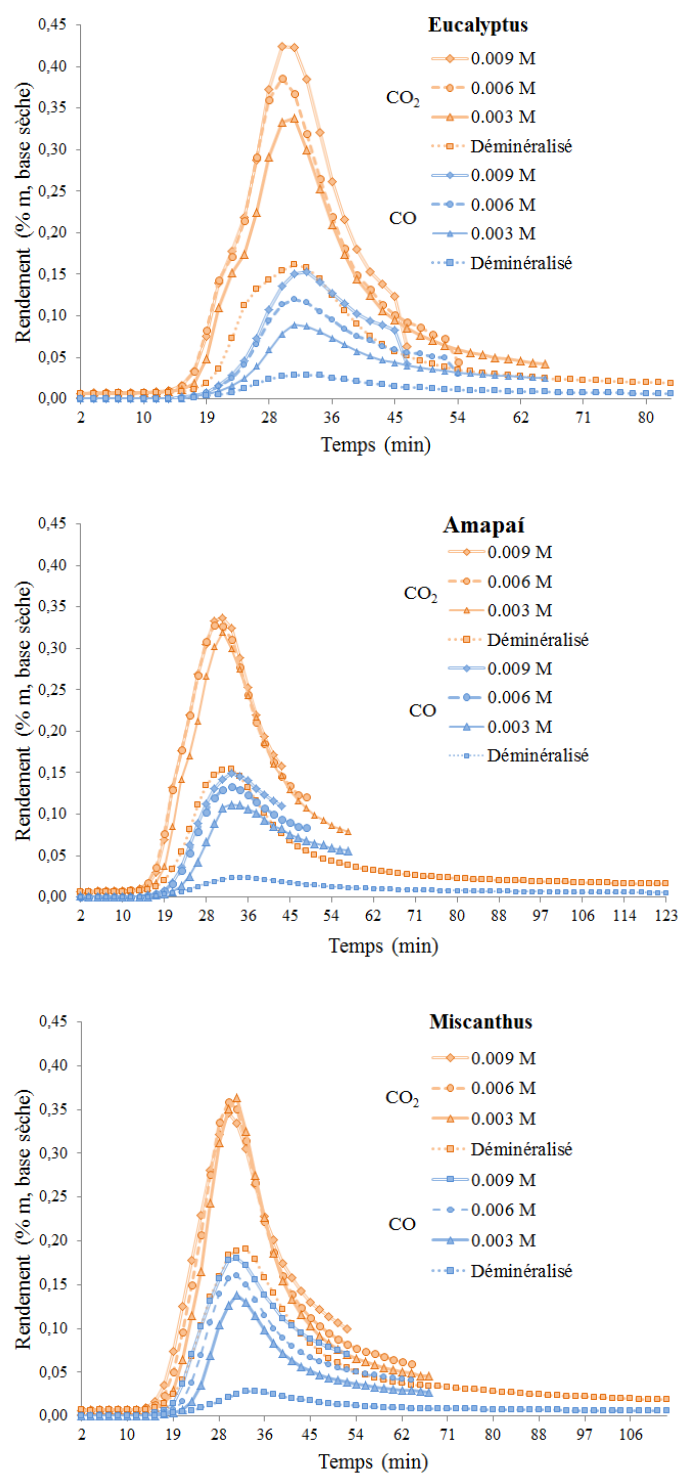


Figure V.3. Évolution du rendement en CO et CO₂ au cours des essais de torréfaction à l'échelle laboratoire sous azote.

Pan *et al.* [1] ont également rapporté une augmentation de la production de CO₂ en présence de potassium lors des expériences en régime isotherme à 250°C. La formation de

CO₂ à basse température peut être attribuée à la décarboxylation de groupes -COOH des acides uroniques du xylane [2]. A des températures plus élevées (>400°C), la formation de CO₂ a été imputée à la décarboxylation des groupes O-acétyl du xylane et en proportion mineure, à partir de la dégradation de la cellulose [3]. De Groot *et al.* [4] ont analysé l'effet de l'addition de K lors de la pyrolyse de peuplier aux faibles températures (<400°C) et ont observé que le rendement en CO₂ a augmenté par rapport à celui de l'échantillon déminéralisé, en plus de décaler le pic de production vers des températures plus faibles. Ils ont constaté que le rendement total de CO₂ était beaucoup plus élevé que celui attribuable à la décarboxylation des acides uroniques des hémicelluloses. Ils ont donc conclu que la cellulose peut contribuer partiellement à la formation de CO₂. En effet, nous avons observé dans le chapitre IV que la dégradation thermique de la cellulose est favorisée par l'addition de potassium, étant décalée vers des températures plus faibles. L'interaction du potassium avec le cycle pyranose de la cellulose induit la rupture des liaisons C-C et C-O-C, générant différents produits, y compris le CO₂ [5].

L'augmentation de la teneur en CO en présence de potassium a également été rapportée par De Groot *et al.* [4] qui considèrent que la plupart du CO est produite à partir de la dégradation de la cellulose. Shen *et al.* [3] ont comparé l'évolution de la production de CO et de CO₂ par la pyrolyse du xylane et de la cellulose entre 400 et 700°C et ont constaté que la production de CO à partir du xylane devient importante seulement à des températures élevées (>550°C). A noter que, pour toute la gamme de température étudiée, ils ont observé que le rendement en CO issu de la cellulose était environ deux fois supérieur à celui issu du xylane. De même, ils ont obtenu un rendement en CO₂ issu de la dégradation du xylane une fois et demi supérieur à celui issu de la dégradation de la cellulose pour toute la gamme de température étudiée.

Dietenberger *et al.* [6] et Ciolkosz *et al.* [7] suggèrent que la formation de CO aux températures de torréfaction (200-300°C) peut être attribuée à des réactions secondaires entre le CO₂ et le char ou encore par d'autres réactions catalysées par des métaux de transition. Cependant, Pan *et al.* [1] estiment que la formation de CO à basse température ne s'explique pas par des réactions secondaires avec le charbon, car ils ont trouvé des rendements de CO similaires pour les échantillons déminéralisés et dopés avec du calcium, un minéral qui catalyse la réaction du CO₂ avec le charbon [8]. À l'inverse, pour les échantillons dopés avec du potassium, Pan *et al.* [1] ont rapporté dix fois plus de CO que pour les échantillons déminéralisés, avec un pic à 340°C. Les auteurs ont donc conclu que le CO est un produit

primaire de la pyrolyse de la biomasse (et non issu des réactions secondaires entre le CO₂ et le char), qui semble être produit en grande partie à partir de la cellulose, par des mécanismes catalysés par le potassium.

On constate donc que l'augmentation du rendement en CO et CO₂ en présence de K dans notre étude corrobore les résultats de la littérature. En s'appuyant également sur les résultats des analyses ATG qui ont montré que l'ajout de K décale la dégradation de la cellulose vers des températures plus faibles, on estime que la cellulose contribue également aux rendements en CO₂ et CO aux températures de torréfaction.

V.2 Bilan massique des expériences de torréfaction en présence de gaz de combustion

Les bilans massiques des expériences de torréfaction menées en lit fixe à l'échelle laboratoire à 275°C en présence de gaz de combustion pour l'amapáí et le miscanthus ayant différentes teneurs en potassium sont présentés sur la figure V.4 et sont également détaillés dans le tableau V.2. Pour faciliter la comparaison entre les deux atmosphères étudiées, les résultats obtenus sous azote sont rappelés dans cette figure.

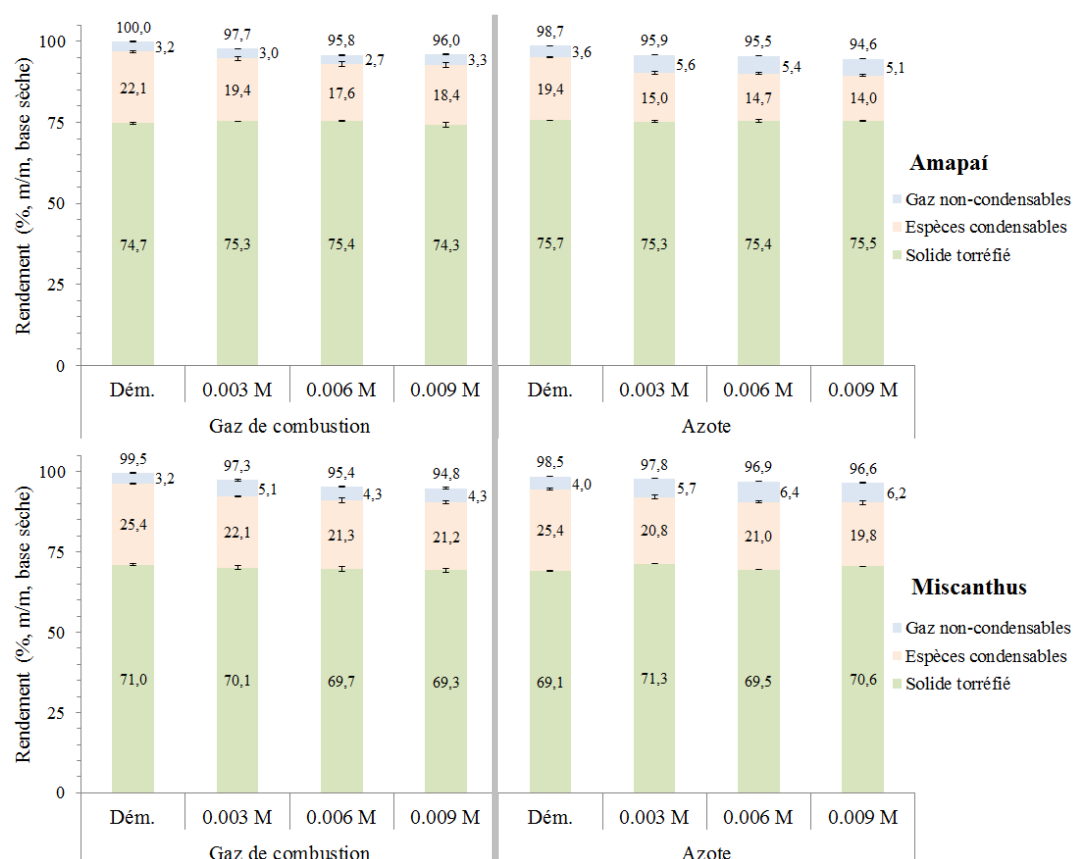


Figure V.4. Bilan massique (% m/m) des expériences de torréfaction de l'amapáí et miscanthus à 275°C en présence de gaz de combustion et sous azote. Les barres d'erreur représentent les valeurs minimale et maximale des deux essais de répétabilité. Dém. = déminéralisé.

Tableau V.2. Bilan massique (% m/m) des expériences de torréfaction de l'amapá et miscanthus en présence de gaz de combustion à 275°C.

Type de biomasse		¹ Perte de masse cible	² Solide torréfié (moy. de 2 essais)	³ Ecart absolu à la moy.	² Espèces condens. (moy. de 2 essais)	³ Ecart absolu à la moy.	² Gaz non-condens. (moy. de 2 essais)	³ Ecart absolu à la moy.	² Bilan massique global (moy. de 2 essais)	³ Ecart absolu à la moy.
% m/m										
Amapá	Dém.	25	74,7	±0,4	22,1	±0,3	3,2	±0,2	100,0	±0,1
	0.003 M		75,3	±0,0	19,4	±0,6	3,0	±0,0	97,7	±0,6
	0.006 M		75,4	±0,2	17,6	±0,8	2,7	±0,1	95,8	±0,5
	0.009 M		74,3	±0,8	18,4	±0,8	3,3	±0,2	96,0	±0,2
Miscanthus	Dém.	30	71,0	±0,3	25,4	±0,1	3,2	±0,1	99,5	±0,3
	0.003 M		70,1	±0,6	22,1	±0,0	5,1	±0,3	97,3	±0,9
	0.006 M		69,7	±0,8	21,3	±0,8	4,3	±0,2	95,4	±0,2
	0.009 M		69,3	±0,6	21,2	±0,4	4,3	±0,3	94,8	±0,4

¹Base sèche. ²La valeur indiquée correspond à la moyenne des deux essais de répétabilité. ³La valeur d'écart indiquée correspond à l'écart à la moyenne des deux essais de répétabilité.

Les bilans massiques bouclent entre 94,8 et 100,0% m/m, avec un écart de répétabilité compris entre 0,1 et 0,9% m/m. Comme dans le cas des essais sous atmosphère inerte, les pertes sont supposées issues de la récupération des espèces condensables. Comme sous azote, les bilans massiques bouclent moins bien lorsque la teneur en potassium augmente. L'hypothèse pour expliquer ce fait reste identique à celle proposée pour le milieu inerte : la composition de la fraction condensable évolue vers des espèces volatiles difficiles à piéger dans le dispositif de condensation utilisé lorsque la teneur en K augmente, expliquant le bilan massique moins complet pour les échantillons imprégnés.

En comparant les résultats obtenus avec les deux atmosphères gazeuses, nous avons observé une augmentation du rendement en espèces condensables accompagnée d'une réduction du rendement en gaz par rapport à l'atmosphère inerte pour l'amapá. Pour le miscanthus, le rendement en espèces condensables et en gaz est quasiment le même pour les deux atmosphères. Lu et Chen [9] ont étudié trois atmosphères de torréfaction (N₂, CO₂ et air + CO₂) à 250 et 300°C et ont observé qu'en présence de CO₂ le rendement en solide a été légèrement supérieur à celui obtenu sous azote et le rendement en espèces condensables a été significativement supérieur pour les deux températures testées. Vu que le rendement en solide reste quasiment constant, cette augmentation du rendement en espèces condensables a donc eu lieu au détriment des gaz non-condensables. En présence du mélange de gaz (air+CO₂) le rendement en solide a été environ 11% inférieur à celui obtenu sous azote à 250°C et environ 3% inférieur à 300°C. Les auteurs ont conclu que l'oxygène dans le mélange gazeux induit

l'oxydation des polymères de la biomasse, entraînant une perte de masse plus importante par rapport à l'atmosphère inerte. Cependant, la différence entre l'atmosphère oxydante et inerte est plus marquée à 250°C car les hémicelluloses sont les polymères les plus dégradés à cette température. A 300°C, quelque que soit l'atmosphère, la cellulose se dégrade également avec les hémicelluloses, et par conséquent, l'augmentation de la décomposition de la biomasse entraînée par la présence d'oxygène est moins marquée. A 250°C cette réduction de rendement en solide a été suivie d'une augmentation du rendement en espèces condensables tandis qu'à 300°C elle a été suivie d'une augmentation significative du rendement en gaz non-condensables. Les auteurs ont conclu qu'une température de torréfaction élevée (300°C) en présence d'oxygène favorise la conversion des espèces condensables en gaz.

Concernant l'effet de la présence de potassium, soit en présence de gaz de combustion soit sous azote, les rendements en espèces condensables des échantillons imprégnés sont inférieurs à ceux des échantillons déminéralisés pour les deux biomasses étudiées.

En résumé, le rendement en espèces condensables diminue lorsque la teneur en potassium augmente pour les deux atmosphères étudiées, mais en présence de gaz de combustion les rendements sont supérieurs à ceux obtenus sous azote grâce à l'oxydation des polymères de la biomasse. En outre, la température de torréfaction employée (275°C) ne favorise pas la conversion des espèces condensables en gaz non-condensables.

Composition des gaz non-condensables en présence de gaz de combustion

La figure V.5 présente une comparaison des rendements en CO et CO₂ entre les deux atmosphères étudiées pour l'amapá et le miscanthus. Nous constatons que les rendements en CO et CO₂ sont réduits en présence de gaz de combustion pour les deux biomasses et que l'effet de la présence de potassium n'est pas évident. Cependant, quand on regarde l'évolution du rendement en gaz sur la figure V.6, on constate que la production de CO et de CO₂ évolue avec la teneur en potassium des échantillons. En outre, les pics (surtout dans le cas du CO₂) sont plus importants avec les gaz de combustion que ceux obtenus sous azote. Cependant, les rendements globaux en CO et CO₂ sont inférieurs à ceux obtenus sous azote car les temps de séjour pour l'obtention de la perte de masse cible (fixée à 25 pour les bois et à 30% pour le miscanthus) sont bien inférieurs en présence de gaz de combustion dû à une plus forte réactivité des biomasses.

Selon Zhao *et al.* [10], à de faibles températures (environ 300°C), l'oxygène affecte peu les rendements en CO, tout en favorisant nettement les rendements en CO₂. Selon ces

auteurs, cela est dû au fait que l'adsorption d'oxygène sur les groupes fonctionnels des particules solides de biomasse se déroule rapidement à basse température pour former des groupes peroxydes et carboxyles par la suite. Les groupes carboxyles tendent à former du CO_2 à basse température tandis que la réaction de décarbonylation qui entraîne la formation de CO se déroule à des températures plus élevées.

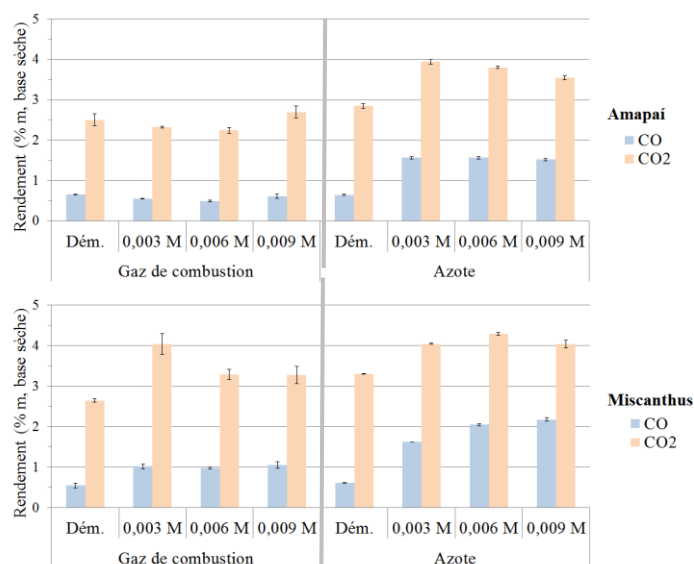


Figure V.5. Comparaison des rendements en CO et CO₂ des essais de torréfaction sur le réacteur de torréfaction à l'échelle laboratoire en présence de gaz de combustion vs azote. Les barres d'erreur représentent les valeurs minimale et maximale des deux essais de répétabilité.

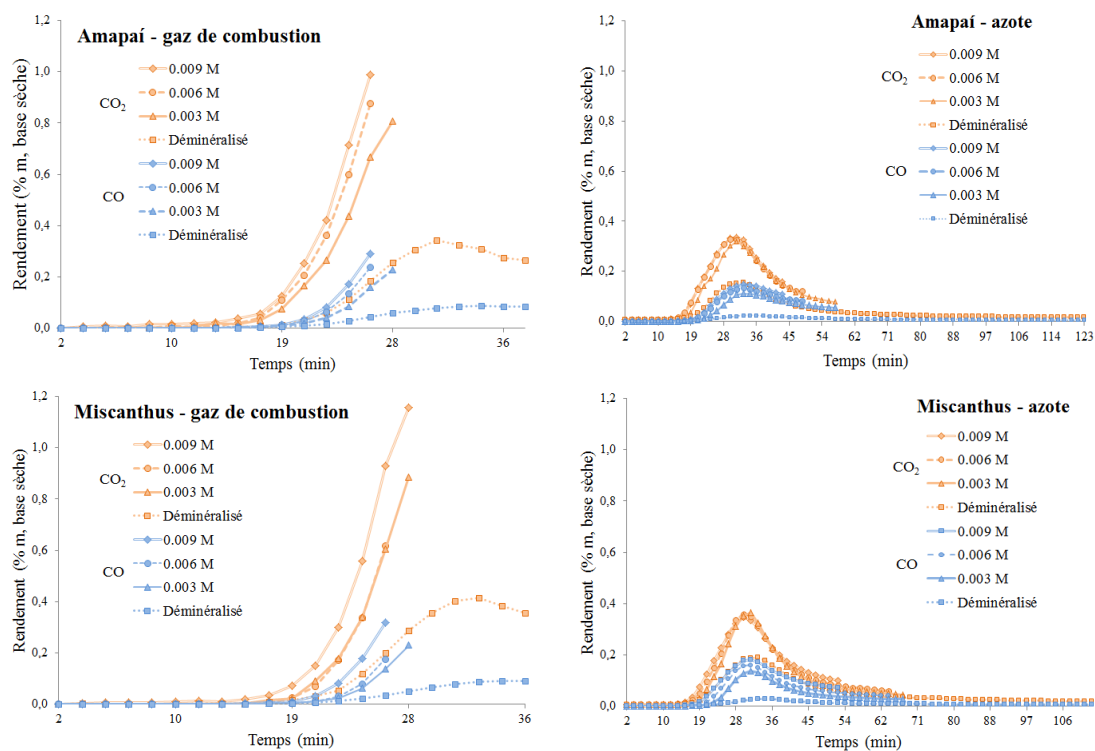


Figure V.6.

Comparaison de l'évolution du rendement en CO et CO₂ lors des essais de torréfaction à l'échelle laboratoire en présence de gaz de combustion et sous azote.

V.3 Effet du potassium sur les espèces condensables sous azote

Espèces condensables formées par la dégradation de la cellulose et des hémicelluloses

Les rendements des espèces condensables majeures en fonction de la teneur en K de l'eucalyptus, de l'amapáí et du miscanthus lors des expériences de torréfaction menées sous azote à 275°C sont représentés dans la figure V.7. Les rendements de toutes les espèces quantifiées sont détaillés dans l'annexe A.

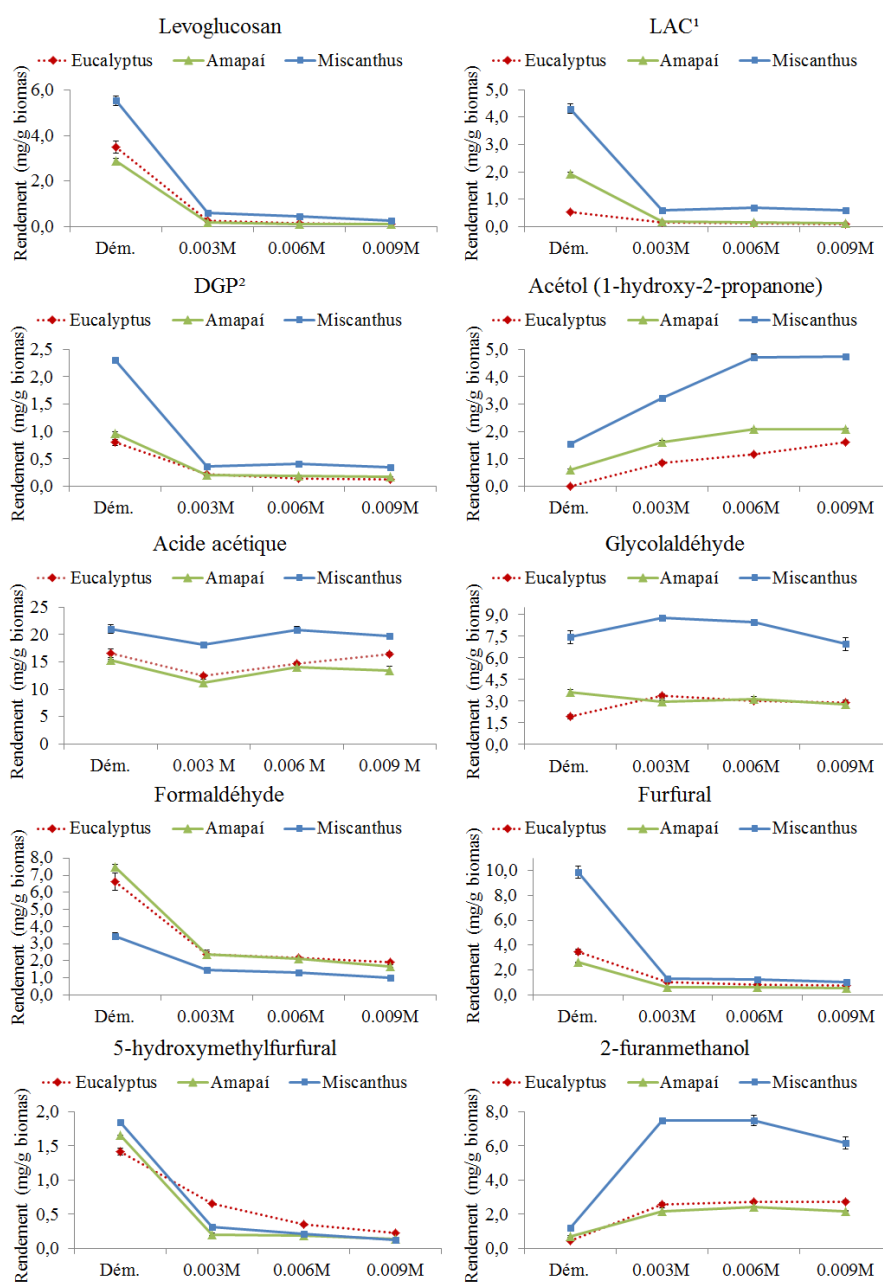


Figure V.7. Rendements des espèces condensables formées par la dégradation de la cellulose et/ou des hémicelluloses en fonction de la teneur en K de l'eucalyptus, de l'amapáí et du miscanthus lors des expériences de torréfaction menées sous azote. Les barres d'erreur représentent les valeurs minimale et maximale des deux essais de répétabilité. ¹1-hydroxy- (1R) - 3,6-dioxabicyclo [3.2.1] octan-2-one. ²1,4: 3,6-dianhydro- α -D-glucopyranose.

Comme le montre la figure V.7, la production de levoglucosan a considérablement diminué en présence de potassium. En augmentant la teneur en potassium de 0,009% (déméralisé) à 0,149% (0,003 M) et de 0,011% (déméralisé) à 0,527% (0,009 M), le rendement en levoglucosan chute de 3,48 à 0,1 mg/g et de 2,89 à 0,1 mg/g respectivement pour les échantillons d'eucalyptus et d'amapá. De même, pour le miscanthus, en augmentant la teneur en potassium de 0,017% (déméralisé) à 0,403% (0,009 M), le rendement en levoglucosan diminue de 5,5 mg/g à 0,25 mg/g. Les rendements des anhydrosaccharides, LAC (1-hydroxy- (1R) -3,6-dioxabicyclo [3.2.1] octan-2-one) et DGP (1,4: 3,6-dianhydro- α -d-glucopyranose), ont également diminué lorsque la teneur en potassium augmente. La suppression de levoglucosan par la présence de K est couramment observée dans des conditions de pyrolyse [11–14]. Des augmentations substantielles du rendement en DGP ont été signalées après la déminéralisation de la biomasse par Eom *et al.* [15], ce qui corrobore que les espèces inorganiques jouent un rôle important dans la suppression de la formation d'anhydrosaccharides.

Le levoglucosan est produit à partir de la dépolymérisation de la cellulose par rupture de liaisons glycosidiques à travers des réactions intramoléculaires de transglycosylation lors de la pyrolyse [16]. Ces réactions impliquent une substitution intramoléculaire de la liaison glycosidique par l'un des groupes -OH libres de la cellulose [17]. Selon le mécanisme proposé par Nishimura *et al.* [18], en présence de K_2CO_3 , les liaisons glycosidiques sont rompues par l'attaque de K^+ et/ou CO_3^{2-} au lieu de l'attaque intramoléculaire par le groupe -OH qui produit du levoglucosan. Ces derniers auteurs ont observé une diminution du rendement en espèces condensables avec l'augmentation de l'addition de K_2CO_3 aux températures de pyrolyse et ont attribué ce fait à la suppression du levoglucosan. Selon eux, le levoglucosan est un produit intermédiaire de la pyrolyse de la cellulose, tout en étant la source de la plupart des espèces condensables. Cependant, l'hypothèse selon laquelle la décomposition secondaire du levoglucosan est la principale source d'espèces condensables lors de la pyrolyse est en divergence avec l'hypothèse de formation directe d'espèces de faible poids moléculaire à partir de la cellulose [19].

Patwardhan *et al.* [19] ont analysé la distribution des produits de la pyrolyse rapide de carbohydrates (y compris la cellulose) et du levoglucosan et ont constaté que le levoglucosan est beaucoup plus volatil que la cellulose, se volatilisant facilement sans subir aucune décomposition, même quand il est pyrolysé à des températures élevées (400, 500 et 600°C). Ces auteurs ont donc conclu que le levoglucosan et les composés à faible poids moléculaire,

tels que le glycolaldéhyde et l'acétol, sont produits par des réactions de pyrolyse compétitives plutôt que par une décomposition secondaire du levoglucosan. Dans une étude ultérieure, Patwardhan *et al.* [20] ont proposé que les minéraux présents dans la biomasse favorisent la formation directe d'espèces de faible poids moléculaire à partir de la cellulose, en abaissant l'énergie d'activation des réactions nécessaires pour ouvrir le cycle de pyranose.

De même, Yang *et al.* [16] ont suggéré un mécanisme pour la pyrolyse lente dans lequel le levoglucosan et des composés tels que le CO₂, le glycolaldéhyde, l'acide acétique, etc., sont produits par deux réactions parallèles et compétitives. La première est catalysée par les minéraux (K, Ca), favorisant la rupture des cycle pyranose de la cellulose conduisant à la formation de différents composés en fonction de la position de la rupture (Fig. V.8) et l'autre par rupture des liaisons glycosidiques β -1,4 entraînant la dépolymérisation via transglycosylation, produisant du levoglucosan en absence ou faible quantités de minéraux.

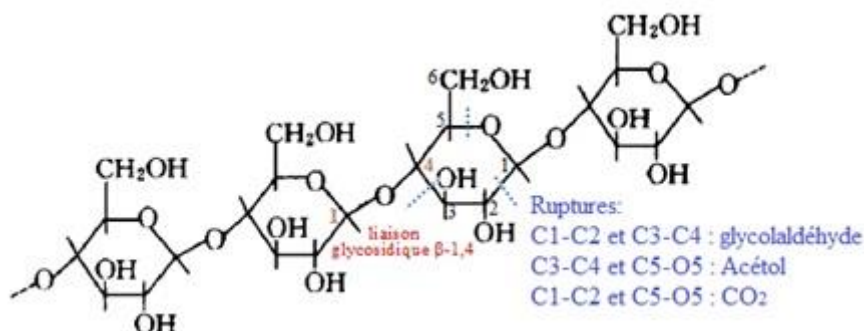


Figure V.8. Exemples de produits formés par rupture du cycle pyranose de la cellulose en présence de minéraux (K, Ca) [5].

Conformément à cette nature compétitive des réactions de pyrolyse, nos résultats ont montré une diminution des rendements d'anhydrosaccharides accompagnés d'une augmentation substantielle du rendement en acétol pour les trois biomasses étudiées et d'une augmentation du rendement en glycolaldéhyde pour l'eucalyptus et le miscanthus. Pour l'eucalyptus, le rendement en glycolaldéhyde augmente de 1,9 à 3,3 mg/g lorsque la teneur en K augmente de 0,009% (déminéralisé) à 0,149% (0,003 M). Quant au miscanthus, en augmentant la teneur en potassium de 0,017 (déminéralisé) à 0,182% (0,003 M), le rendement en glycolaldéhyde augmente de 7,4 à 8,7mg/g. Des augmentations supplémentaires en potassium entraînent une réduction du rendement en glycolaldéhyde autant pour l'eucalyptus que pour le miscanthus. Ces résultats corroborent ceux obtenus par Eom *et al.* [11] dans des conditions de pyrolyse utilisant des échantillons imprégnés avec du KCl.

Comme le montre la figure V.7, à l'exception du 2-furanmethanol, le potassium réduit considérablement la formation de furanes (furfural et 5-hydroxyméthylfurfural) pour les trois biomasses. Ces résultats correspondent à ceux observés par Eom *et al.* [11] dans des conditions de pyrolyse. Ces auteurs ont constaté une diminution modérée du rendement en furanes en présence de potassium et ont suggéré que leur formation est en compétition avec celles du glycolaldéhyde, de l'acide acétique et de l'acétol. Une forte réduction de la formation de furfural avec l'ajout de potassium pendant la pyrolyse a également été rapportée par Nowakowski *et al.* [21]. Mahadevan *et al.* [12] ont également constaté une diminution de 5-hydroxyméthylfurfural en présence de K, mais sans effet significatif sur la formation de furfural.

Le rendement en 2-furanmethanol (alcool furfurylique) augmente considérablement pour les trois biomasses en présence de faibles quantités de potassium (0,15, 0,23 et 0,18% K respectivement pour l'eucalyptus, l'amapá et le miscanthus). Pour les deux essences de bois le rendement passe d'environ 0,7 mg/g (deminéralisé) à environ 2,3 mg/g (0,003 M) et pour le miscanthus, le rendement passe de 1,2 (deminéralisé) à 7,5 mg/g (0,003 M). Izawa *et al.* [22] ont comparé la pyrolyse de la cellulose pure à 358°C avec celle en présence de malate de potassium. Lors de la pyrolyse de la cellulose pure, ils ont obtenu du levoglucosenone comme produit principal ainsi que du levoglucosan, furfural et 5-hydroxyméthylfurfural. Cependant, en présence de potassium, ils ont obtenu le 2-furanmethanol comme produit principal, ainsi que de l'acétol, de l'acide acétique, du furfural et d'autres composés. Afin d'identifier le précurseur du 2-furanmethanol, ils ont pyrolysé le levoglucosan, le levoglucosenone, le 5-hydroxyméthylfurfural et le furfural en présence de potassium, mais le 2-furanméthanol n'a pas été produit. Néanmoins, il a été produit par la pyrolyse du D-xylose, D-xylulose et 5-deoxy-2-xylulose (composés identifiés également par eux dans les espèces condensables de la pyrolyse de la cellulose) en présence de potassium. Ils ont donc proposé que la cellulose soit décomposée en 1,2-endiol par décarboxylation, lequel peut être converti en D-xylose et/ou D-xylulose via isomérisation aldose-cétose. En présence de malate de potassium, le D-xylose peut être converti en D-xylulose, qui à son tour peut produire le 2-furanmethanol. En absence de potassium, le D-xylulose est passible d'être converti en D-xylose, lequel produira du furfural. Ce mécanisme semble cohérent avec la forte réduction du rendement en furfural suivi d'une augmentation importante du rendement en 2-furanmethanol dans notre étude.

En ce qui concerne le rendement en acide acétique, pour l'eucalyptus, quand la teneur en K augmente de 0,149 (0,003 M) à 0,387% (0,009 M), le rendement augmente de 12,48 à

16,44 mg/g. Pour l'amapaí, quand la teneur en K augmente de 0,229 (0,003 M) à 0,314% (0,006 M), le rendement en acide acétique passe de 11,14 à 14,08 mg/g et reste constant lorsque la teneur en K augmente à 0,527% (0,009 M). Le même comportement a été observé pour le miscanthus. Cette tendance corrobore les résultats obtenus dans des conditions de pyrolyse [19,20,34]. Malgré la faible teneur de potassium dans les échantillons déminéralisés, nous constatons que le rendement en acide acétique est supérieur à celui généré à partir d'échantillons imprégnés de K, ce qui peut indiquer deux routes de formation différentes pour l'acide acétique en fonction de la présence ou de l'absence de potassium aux températures de torréfaction. La source typique d'acide acétique est l'hydrolyse des groupes acétyle des hémicelluloses [2]. Néanmoins, l'acide acétique peut également être formé à partir de cellulose imprégnée avec du K [24] ainsi qu'à partir de la pyrolyse de la lignine [12]. Par conséquent, l'acide acétique formé à partir des échantillons déminéralisés dans notre étude peut être attribué à l'hydrolyse des groupes acétyle du xylane. D'après les analyses thermogravimétriques, nous avons constaté que le potassium inhibe légèrement la décomposition du xylane et décale celui de la cellulose aux températures plus faibles. Par conséquent, dans les échantillons imprégnés avec du K, il se peut que la cellulose contribue partiellement à la formation d'acide acétique, en addition à celui provenant du xylane. Il est intéressant de noter que, pour les trois biomasses, le rendement en acide acétique des échantillons imprégnés devient similaire à celui des échantillons déminéralisés seulement au-dessus de 0,3% K.

Espèces condensables formées par la dégradation de la lignine

Les rendements des espèces condensables majeurs formées par dégradation de la lignine en fonction de la teneur en K de l'eucalyptus, de l'amapaí et du miscanthus lors des expériences de torréfaction menées sous azote à 275°C sont illustrés sur la figure V.9.

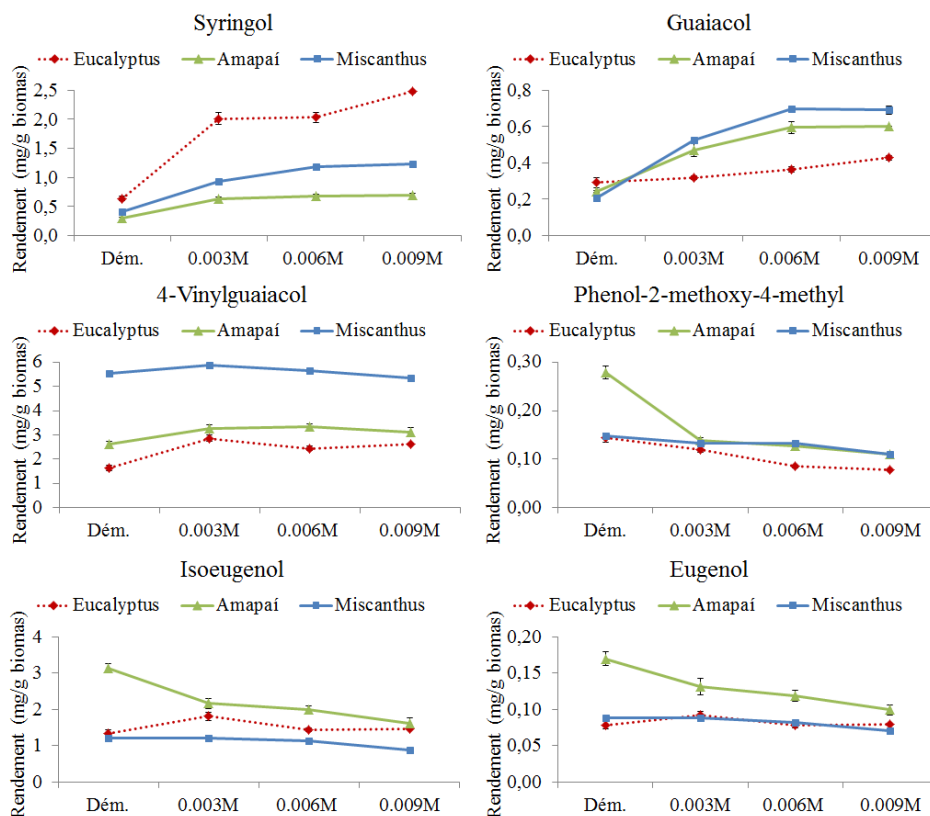


Figure V.9. Rendements des espèces condensables formées par dégradation de la lignine en fonction de la teneur en K de l'eucalyptus, de l'amapai et du miscanthus lors des expériences de torréfaction menées sous azote. Les barres d'erreur représentent les valeurs minimale et maximale des deux essais de répétabilité.

Comme le montre la figure V.9, l'addition de potassium entraîne une augmentation de la formation de syringol et guaiacol pour les trois biomasses étudiées. Par exemple, la quantité de syringol pour les échantillons d'eucalyptus passe de 0,6 mg/g pour l'échantillon déminéralisé à 2,5 mg/g pour l'échantillon imprégné à 0,009 M. Des augmentations importantes pour le guaiacol sont également observées, surtout pour l'amapai et le miscanthus. Cette hausse des rendements en phénols avec l'augmentation de la teneur en potassium a également été rapportée dans des conditions de pyrolyse [11,12,21,23]. Par exemple, les résultats obtenus par Eom *et al.* [11] montrent qu'une augmentation de la teneur en potassium dans la biomasse augmente le rendement en guaiacol de 0,21 (deminéralisé) à 0,58% (1,0-KCl) et en syringol de 0,51% (deminéralisé) à 1,45% (1,0-KCl). Des augmentations des rendements en guaiacol et de syringol ont également été rapportées par Peng *et al.* [25] lors de la pyrolyse de la lignine avec du K_2CO_3 et du Na_2CO_3 .

La lignine se compose d'unités monomères de phénylpropane contenant entre 0 et 2 groupe (s) méthoxy reliées entre elles par des liaisons C-C et C-O-C (éther) [25]. Parmi les différents types de liaisons inter unités, les liaisons aryl éther β -O-4 et α -O-4 sont les plus

importantes, représentant environ 60% des liaisons totales de la lignine [26]. Les unités de phénylpropane sont appelées syringyl (S), guaiacyl (G) et p-hydroxyphenyl (H) [27] et sont différenciées par le nombre de groupes méthoxy sur le cycle benzène [28].

Shen *et al.* [26] ont étudié les mécanismes impliqués dans la pyrolyse de la lignine et ont postulé que les composés du type guaiacol et syringol sont produits principalement par la rupture des liaisons C-C de la chaîne latérale des unités monomères de la lignine ainsi que par la rupture des liaisons α -O-4 et β -O-4. En ce qui concerne le guaiacol et le syringol en particulier, ils ont spéculé que la rupture de la liaison β -1 (C-C) ainsi que l'élimination de la chaîne latérale des unités monomères de la lignine sont deux routes possibles de formation pour ces composés. Ces mécanismes semblent avoir lieu également aux basses températures, comme le rapportent Wen *et al.* [29]. Ils ont étudié les transformations chimiques et structurales de la lignine lors de la torréfaction par résonance magnétique nucléaire (RMN). Leurs résultats indiquent que les liaisons aryl-éther (β -O-4) de la lignine sont rompues pendant la torréfaction, lesquelles se dégradent à partir de 225°C. De même que nos résultats, Mahadevan *et al.* [12] ont observé que le potassium conduit à une augmentation du rendement en phénols lors de la pyrolyse rapide de la biomasse et ont suggéré que les métaux alcalins, de même que pour la cellulose et les hémicelluloses, favorisent la rupture des liaisons intermoléculaires de la lignine, promouvant sa dépolymérisation.

Contrairement à ce qu'il s'est produit avec le syringol et le guaiacol, le rendement en phénol-2-méthoxy-4-méthyl a diminué avec l'augmentation de la teneur en K pour les trois biomasses. Le phenol-2-methoxy-4-methyl est probablement formé par la rupture de la liaison C α -C β de la chaîne latérale de lignine [30], tandis que le guaiacol et le syringol sont issus de la rupture de la liaison β -1 et/ou par élimination de la chaîne latérale [26]. Par conséquent, dans les conditions de notre étude, la rupture des liaisons β -1 et C1-C α seraient favorisées plutôt que la rupture de la liaison C α -C β qui délivre du phénol-2-methoxy-4-methyl.

En ce qui concerne les rendements d'eugénol et d'isoeugénol, l'amapáí montre une légère tendance à diminution avec l'augmentation du contenu en K, comme l'ont rapporté Mahandevan *et al.* [12] dans les expériences de pyrolyse. Pour les échantillons d'eucalyptus et de miscanthus, l'effet de l'ajout de K est moins évident. Dans le cas de l'eucalyptus, nous observons une légère tendance à la hausse des rendements d'isoeugénol et d'eugénol avec un ajout minimal de potassium (0,003 M), suivi d'une diminution avec des additions supplémentaires de potassium. Hwang *et al.* [23] ont également signalé une augmentation du rendement en isoeugénol lors de la pyrolyse rapide du bois de peuplier imprégné avec du KCl. Le rendement a augmenté de 0,39 mg/g (échantillon témoin) à 0,90 mg/g de biomasse (1,0%

KCl en masse), suivi d'une diminution pour des additions de sel supplémentaires. Vis-à-vis ces différents comportements pour les trois biomasses et étant donné que seule quelques études ont montré l'effet du K sur les rendements en eugénol et isoeugénol, aucune tendance claire ne peut être proposée pour l'évolution de ces composés.

V.4 Effet du potassium sur les espèces condensables en présence de gaz de combustion

Espèces condensables formées par la dégradation de la cellulose et des hémicelluloses

Les rendements des espèces condensables majeurs en fonction de la teneur en K de l'amapá et du miscanthus lors des expériences de torréfaction menées en présence de gaz de combustion à 275°C sont présentés respectivement dans les figures V.10 et V.11. Pour faciliter la comparaison entre les deux atmosphères étudiées, les résultats obtenus sous azote sont aussi rappelés dans ces figures. Les rendements de toutes les espèces quantifiées sont détaillés dans l'annexe A.

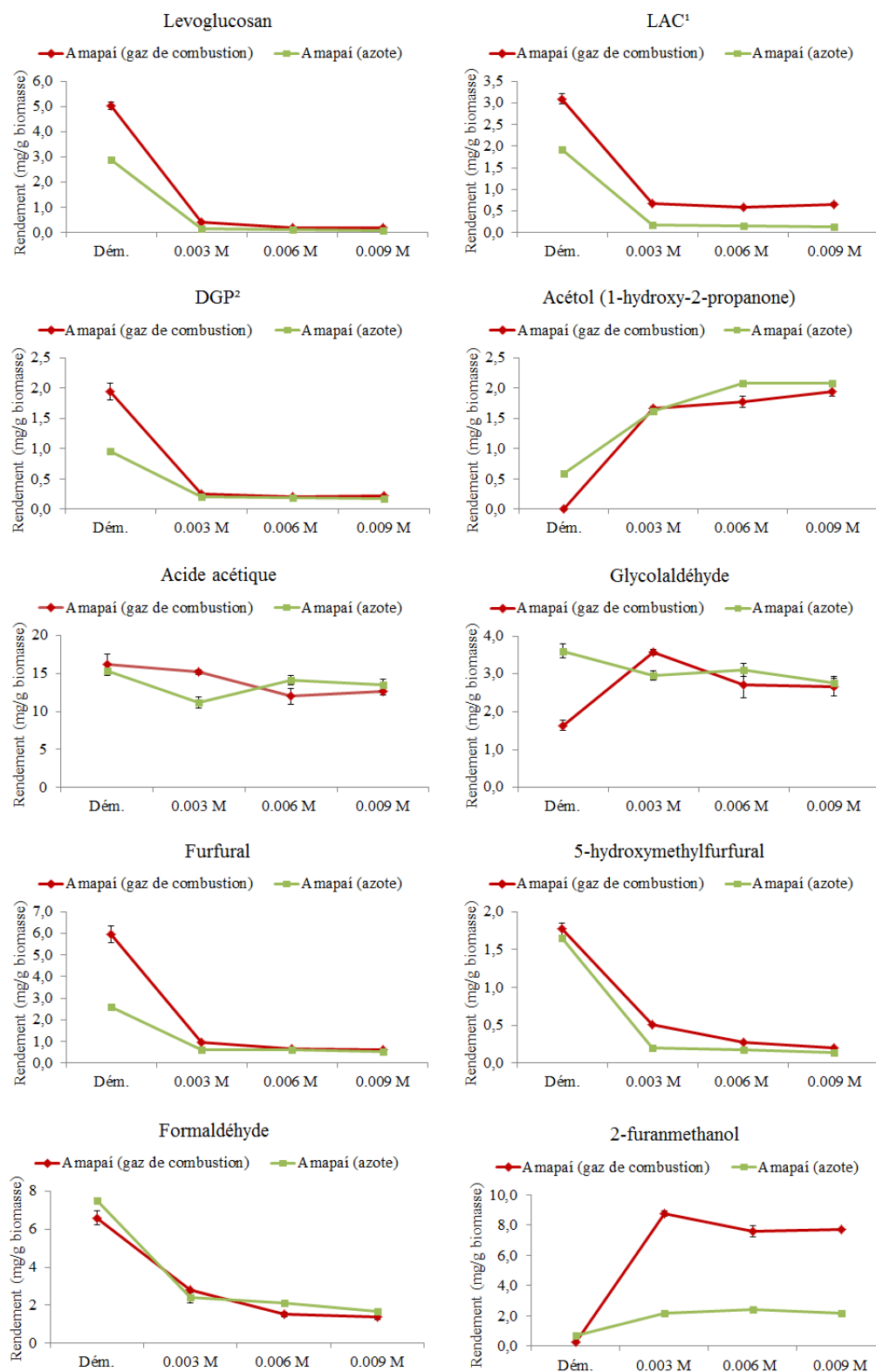


Figure V.10. Rendements des espèces condensables formées par dégradation de la cellulose et/ou des hémicelluloses en fonction de la teneur en K de l'apapai lors des expériences de torréfaction menées en présence de gaz de combustion et sous azote. Les barres d'erreur représentent les valeurs minimale et maximale des deux essais de répétabilité. ¹1-hydroxy- (1R) - 3,6-dioxabicyclo [3.2.1] octan-2-one. ²1,4: 3,6-dianhydro- α -d-glucopyranose.

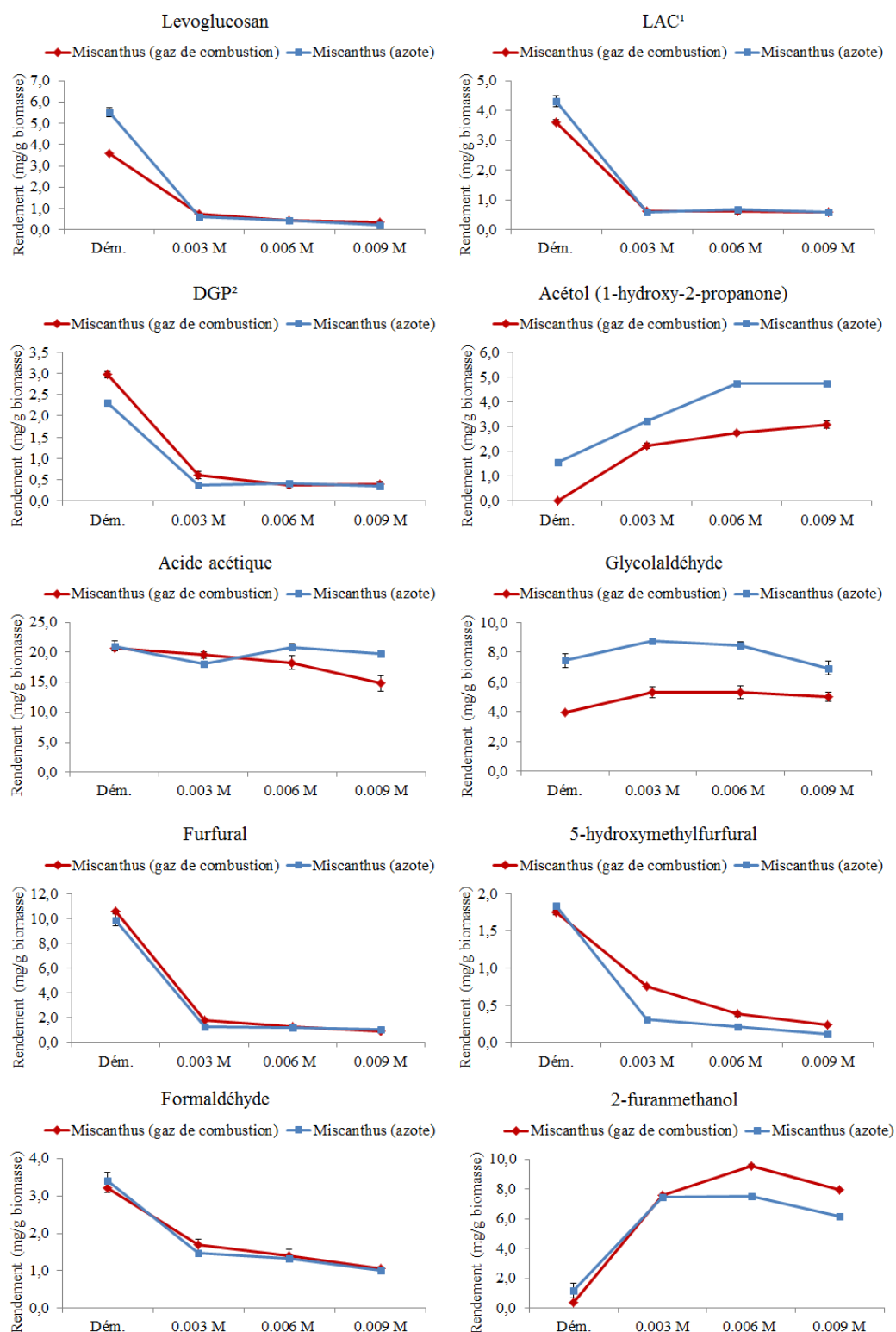


Figure V.11. Rendements des espèces condensables formées par dégradation de la cellulose et/ou des hémicelluloses en fonction de la teneur en K du miscanthus lors des expériences de torréfaction menées en présence de gaz de combustion et sous azote. Les barres d'erreur représentent les valeurs minimale et maximale des deux essais de répétabilité. ¹1-hydroxy-(1R)-3,6-dioxabicyclo [3.2.1] octan-2-one. ²1,4: 3,6-dianhydro- α -D-glucopyranose.

Nous constatons dans les figures V.10 et V.11 que les rendements des espèces condensables issues de la dégradation de la cellulose et des hémicelluloses en présence de potassium suivent les mêmes tendances observées sous azote pour les deux biomasses analysées, à l'exception du glycolaldéhyde dans le cas de l'amapaí (Fig.V.10).

Les rendements en anhydrosaccharides (levoglucosan, LAC et DGP) et en furanes (furfural, 5-hydroxymethylfurfural et 2-furanmethanol) sont plus importants en présence de gaz de combustion pour l'amapaí (Figure V.10). Dans le cas du miscanthus, nous observons des rendements plus importants en DGP, 5-hydroxymethylfurfural et 2-furanmethanol par rapport au milieu inerte. Zhao *et al.* [10] ont également observé une augmentation du rendement en furanes en présence d'oxygène mais ont rapporté une réduction du rendement en levoglucosan en fonction de l'augmentation de la teneur en oxygène lors de la pyrolyse du pin à 500°C. La réduction du rendement en levoglucosan a été observée à partir de 15% v/v d'oxygène dans l'atmosphère de pyrolyse. Ils ont conclu qu'avec l'addition d'oxygène, le chemin réactionnel conduisant à la production de levoglucosan peut être affaibli. Ces auteurs ont également proposé que la pyrolyse oxydante, en tant que processus exothermique, augmente la température in situ et favorise la conversion des espèces condensables, y compris le levoglucosan en espèces secondaires. Les réactions impliquées dans la dégradation thermique de la biomasse (déshydratation, hydrolyse, dépolymérisation, décarboxylation etc.) sont influencées par la température mais aussi fortement par l'atmosphère employée. La pyrolyse oxydante implique une accélération de la décomposition de la biomasse due aux réactions d'oxydation ainsi que des changements de la composition des espèces condensables causés par la réaction des produits primaires avec l'oxygène [31]. Selon Butt [32], l'importance de l'oxydation augmente avec la température, le temps de séjour et la concentration d'oxygène dans l'atmosphère réactionnelle, la combustion du char démarrant à 320-360°C.

L'augmentation du rendement en anhydrosaccharides dans les conditions de notre étude permet de supposer que l'oxygène favorise la dépolymérisation de la cellulose, formant le levoglucosan comme produit principal, qui ne se convertit pas en d'autres produits aux faibles températures de torréfaction. La forte réduction du rendement en levoglucosan lorsque le potassium est présent est dû, comme déjà évoqué, à la compétition entre les réactions de transglycolisation (avec dépolymérisation de la cellulose et production de levoglucosan) et les ruptures du cycle pyranose de la cellulose, produisant des produits légers (CO₂, acide acétique, glycolaldéhyde etc.).

Espèces condensables formées par la dégradation de la lignine

Les rendements des espèces condensables formées par dégradation de la lignine en fonction de la teneur en K de l'apapaï et du miscanthus lors des expériences de torréfaction menées en présence de gaz de combustion à 275°C sont présentés respectivement dans les figures V.12 et V.13.

Les rendements des espèces condensables formées par dégradation de la lignine suivent les mêmes tendances que celles observées sous azote pour les deux biomasses analysées.

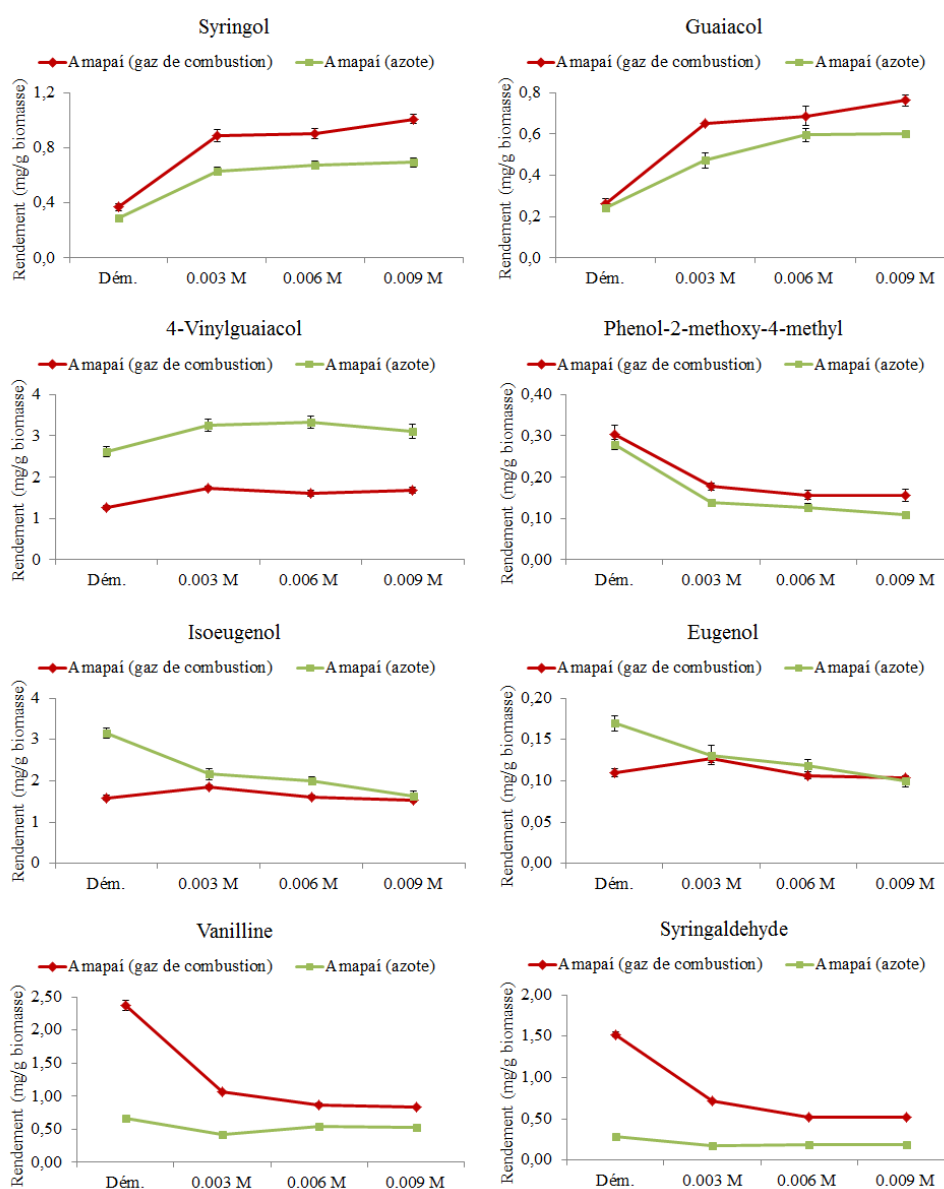


Figure V.12. Rendements des espèces condensables formées par dégradation de la lignine en fonction de la teneur en K de l'apapaï lors des expériences de torréfaction menées en présence de gaz de combustion et sous azote. Les barres d'erreur représentent les valeurs minimale et maximale des deux essais de répétabilité.

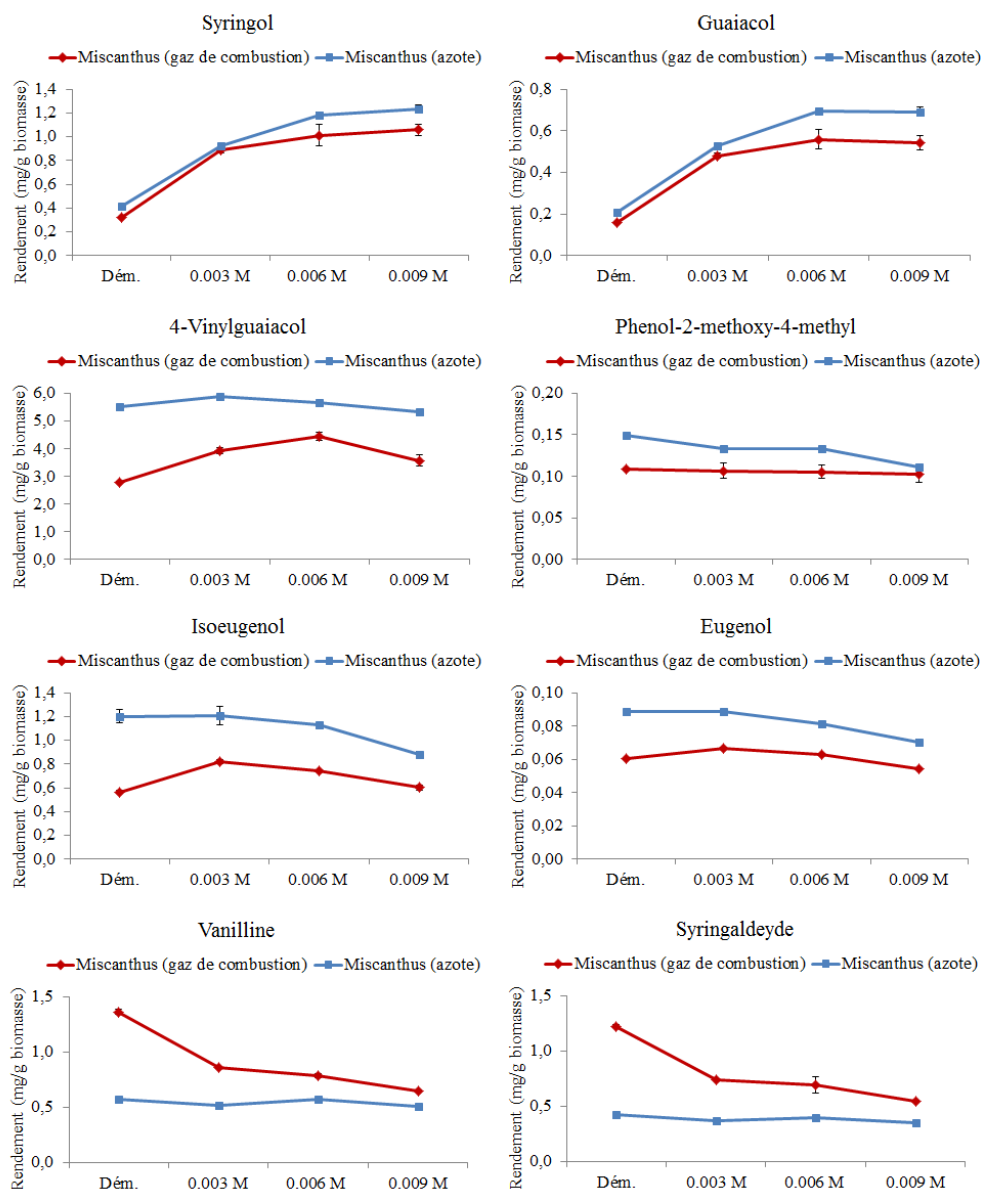


Figure V.13. Rendements des espèces condensables formées par dégradation de la lignine en fonction de la teneur en K de du miscanthus lors des expériences de torréfaction menées en présence de gaz de combustion et sous azote. Les barres d'erreur représentent les valeurs minimale et maximale des deux essais de répétabilité.

Les rendements en syringol, guaiacol, phenol-2-methoxy-4-methyl, vanilline et syringaldéhyde sont plus importants en présence de gaz de combustion pour l'amapá (Figure V.12). Cependant il faut remarquer que pour ces trois premiers composés, cette augmentation a lieu uniquement pour les échantillons imprégnés avec du K (notons que pour les échantillons déminéralisés le rendement de ces composés est proche pour les deux atmosphères). Par ailleurs, la tendance de réduction du rendement en vanilline et syringaldéhyde lorsque la teneur en K augmente est remarquée seulement en présence d'oxygène. Cela signifie que l'oxygène intensifie la tendance imposée par le K. Notons

néanmoins que le rendement en vanilline et syringaldéhyde pour l'échantillon déminéralisé (2,5 et 1,5mg/g) est bien plus élevé en présence d'oxygène qu'en milieu inerte (0,7 et 0,3mg/g). Enfin, les rendements en 4-vinylguaiacol, isoeugénol et eugénol sont plus faibles en présence d'oxygène.

L'augmentation du rendement en guaiacol et phenol-2-methoxy-4-methyl en présence d'oxygène suivi d'une réduction du rendement en isoeugénol a été aussi rapportée par Zhao *et al.* [10] and Butt [32] lors de la pyrolyse oxydante du pin à 500 et 295°C, respectivement. Zhao *et al.* [10] ont postulé que les fragments issus de la rupture des liaisons éther (moins stables thermiquement que les liaisons C-C) de la lignine ne sont pas stables chimiquement et tendent à se convertir en phénols simples. Comme ils ont obtenu une réduction de la concentration de phénols substitués (tel que l'isoeugénol) suivi d'une augmentation de la concentration en phénols simples (tels que le phénol et guaiacol) lorsque la concentration d'oxygène augmente, ils ont conclu que l'oxygène favorise la conversion des fragments issus de la pyrolyse de lignine en phénols simples. Butt [32] qui a travaillé à 295°C, a conclu qu'aux faibles températures, l'influence de l'oxygène sur la formation de phénols simples est probablement associée à la dépolymérisation de la lignine par un mécanisme de radicaux libres initié et/ou propagé par l'oxygène. Ils ont confirmé ces résultats dans une seconde étude [33] et ont conclu que l'oxygène est lui-même un di-radical et, par conséquent, son inclusion dans le système réactionnel facilite la rupture des liaisons éther de la lignine, favorisant la formation de radicaux dans la biomasse, lesquels peuvent subir des réarrangements par la suite.

Ces études [10,32,33] n'ont pas montré une augmentation du rendement en syringol en présence d'oxygène comme nous l'avons observé pour l'amapaí (0,7mg/g en milieu inerte contre 1,0 mg/g sous atmosphère oxydante pour l'échantillon 0,009M). Cependant, il faut remarquer que le rendement en syringol de l'échantillon déminéralisé reste quasiment le même pour les deux atmosphères (0,29 et 0,37mg/g, respectivement pour l'atmosphère inerte et oxydante). Cela peut indiquer que l'augmentation du rendement en syringol est principalement associée à la présence de potassium et ensuite à la présence d'oxygène.

V.5 Synthèse

Ce chapitre présente les résultats des expériences de torréfaction à l'échelle laboratoire pour les biomasses déminéralisées et imprégnées avec du K_2CO_3 menées sous azote et en présence de gaz de combustion (6,8% d' O_2 , 9% de CO_2 et 84,2% de N_2).

L'effet du potassium sur les produits de la torréfaction de l'eucalyptus, de l'amapá et du miscanthus sous **atmosphère inerte** est résumé ci-dessous :

- Le rendement en espèces condensables est réduit en présence de potassium, quelle que soit la biomasse. Cependant, la réduction ne suit pas une tendance claire lorsque la teneur en potassium augmente. Cette diminution peut être attribuée à la forte réduction de la production de levoglucosan. Malgré l'augmentation du rendement de certaines espèces condensables, le potassium inhibe la formation de levoglucosan, ce qui contribue à la réduction du rendement global en espèces condensables ;
- Le rendement en CO et CO₂ augmente en présence de potassium quelle que soit la biomasse, mais l'augmentation du rendement n'est pas linéaire. La décomposition de la cellulose contribuerait à la formation de CO₂ et CO aux températures de torréfaction ;
- La production d'anhydrosaccharides (levoglucosan, LAC et DGP) diminue considérablement en présence de faibles quantités de potassium tout en augmentant la production d'acétol. Les ruptures du cycle pyranose de la cellulose qui entraînent la formation des produits légers sont favorisées en présence de potassium au détriment de la dépolymérisation de la cellulose qui produit du levoglucosan ;
- Le rendement en 2-furanmethanol augmente fortement en présence de potassium pour les trois biomasses tandis que la production de furfural et 5-hydroxymethylfurfural est nettement réduite. Il semble que la production de 2-furanmethanol est en concurrence avec la formation de furfural ;
- L'ajout de potassium à la biomasse favorise la formation de syringol et guaiacol pour les trois biomasses étudiées. Le potassium semble favoriser la rupture des liaisons intermoléculaires de la lignine, promouvant sa dépolymérisation. Néanmoins, les ruptures de certaines liaisons sont favorisées au détriment d'autres, tout en diminuant le rendement de certaines espèces comme le phenol-2-methoxy-4-methyl ;
- L'effet du potassium sur la production d'isoeugénol et eugénol est non concluant.

L'effet du potassium sur les produits de la torréfaction de l'amapá et du miscanthus en présence de **gaz de combustion** est résumé ci-dessous :

- Le rendement en espèces condensables diminue en présence de potassium, de même que sous azote, mais il est supérieur à celui obtenu en milieu inerte dû à

l'intensification de la décomposition promue par l'oxydation des polymères de la biomasse ;

- Les pics de production de CO et CO₂ sont plus importants lorsque la teneur en potassium augmente et sont bien supérieurs à ceux obtenus sous azote. Cependant, les rendements totaux en CO et CO₂ sont inférieurs à ceux obtenus en milieu inerte car les temps totaux d'expérience sont très réduits en présence de gaz de combustion ;
- L'évolution du rendement en anhydrosaccharides, acide acétique, acétol et furanes en fonction de la teneur en potassium suit les mêmes tendances observées sous azote ;
- Les rendements en anhydrosaccharides (levoglucosan, LAC et DGP) et en furanes (furfural, 5-hydroxymethylfurfural et 2-furanmethanol) sont plus importants en présence de gaz de combustion pour l'amapaí. Dans le cas du miscanthus, les rendements en DGP, 5-hydroxymethylfurfural et 2-furanmethanol sont également augmentés par rapport au milieu inerte ;
- L'évolution du rendement en syringol, guaiacol, 4-vinylguaiacol, phenol-2-methoxy-4-methyl, isoeugénol et eugénol en fonction de la teneur en potassium suit les mêmes tendances observées sous azote pour les deux biomasses analysées. Cependant, les échantillons d'amapaí imprégnés avec du potassium présentent des rendements supérieurs en milieu oxydant. Pour les échantillons déminéralisés, le rendement de ces composés ne change pas ;
- Pour les deux biomasses, le rendement en vanilline et en syringaldéhyde diminue lorsque la teneur en potassium augmente, tandis que sous atmosphère inerte l'effet du potassium est négligeable. En outre, le rendement de ces composés est supérieur en milieu oxydant autant pour les échantillons déminéralisés que pour ceux imprégnés avec du potassium ;
- Les rendements en isoeugénol et eugénol diminuent en présence d'oxygène pour les deux biomasses étudiées mais le rôle du potassium reste non concluant.

L'effet du K sur le rendement de ces composés (positif, négatif ou négligeable) est quantifié dans le tableau ci-dessous pour les deux atmosphères employées :

Composé	Biomasse	Pourcentage de variation du rendement des échantillons imprégnés par rapport à l'échantillon déminéralisé	
		Atmosphère inerte	Gaz de combustion
Levoglucosan	Eucalyptus	- 97%	na ¹
	Amapaí	-96%	-98%
	Miscanthus	-95%	-91%
Acétol	Eucalyptus	*1	na
	Amapaí	+251%	*2
	Miscanthus	+205%	*2
Glycolaldéhyde	Eucalyptus	+57%	na
	Amapaí	négligeable	+118%
	Miscanthus	+17%	+33%
Furfural	Eucalyptus	-78%	na
	Amapaí	-80%	-84%
	Miscanthus	-89%	-91%
2-furanmethanol (alcool furfurylique)	Eucalyptus	+509%	na
	Amapaí	+375%	+3269%
	Miscanthus	+525%	+2476%
Syringol	Eucalyptus	+294%	na
	Amapaí	+141%	+173%
	Miscanthus	+200%	+231%
Guaiacol	Eucalyptus	+48%	na
	Amapaí	+150%	+192%
	Miscanthus	+229%	+250%
Vanilline	Eucalyptus	négligeable	na
	Amapaí	négligeable	-65%
	Miscanthus	négligeable	-52%
Syringaldéhyde	Eucalyptus	négligeable	na
	Amapaí	négligeable	-66%
	Miscanthus	négligeable	-55%

¹na : non applicable (biomasse non torréfiée en présence de gaz de combustion). ^{*1}Tendance similaire aux autres biomasses, mais la variation n'est pas calculée car le rendement du composé était inférieur au limite de détection pour l'échantillon déminéralisé (considéré comme zéro). ^{*2}Tendance similaire à l'atmosphère inerte, mais la variation n'est pas calculée car le rendement du composé était inférieur à la limite de détection pour l'échantillon déminéralisé (considéré comme zéro).

L'effet de l'atmosphère oxydante en absence (échantillon déminéralisé) ou en présence de K (échantillons imprégnés) est quantifié ci-dessous pour certains composés :

Composé	Biomasse	Pourcentage de variation du rendement en présence de gaz de combustion par rapport au milieu inerte	
		Echantillon déminéralisé	Echantillons imprégnés
Levoglucosan	Amapaí	+67%	négligeable
	Miscanthus	-35%	négligeable
Furfural	Amapaí	+140%	négligeable
	Miscanthus	négligeable	négligeable
2-furanmethanol (Alcool furfurylique)	Amapaí	négligeable	+304%
	Miscanthus	négligeable	+27%
Syringol	Amapaí	négligeable	+43%
	Miscanthus	négligeable	-15%
Guaiacol	Amapaí	négligeable	+27%
	Miscanthus	négligeable	-22%
Vanilline	Amapaí	+259%	+61%
	Miscanthus	+139%	+27%
Syringaldéhyde	Amapaí	+424%	+174%
	Miscanthus	+184%	+57%

Références bibliographiques

- [1] W.-P. Pan, G.N. Richards, Influence of metal ions on volatile products of pyrolysis of wood, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 16 (1989) 117–126. doi:10.1016/0165-2370(89)85011-9.
- [2] W.F. Degroot, W.P. Pan, M.D. Rahman, G.N. Richards, First chemical events in pyrolysis of wood, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 13 (1988) 221–231. doi:10.1016/0165-2370(88)80024-X.
- [3] D.K. Shen, S. Gu, A. V Bridgwater, The thermal performance of the polysaccharides extracted from hardwood: Cellulose and hemicellulose, *Carbohydr. Polym.* 82 (2010) 39–45. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.04.018.
- [4] W.F. De Groot, W.P. Pan, M.D. Rahman, G.N. Richards, Early products of pyrolysis of wood, in: United States, 1987. <http://www.osti.gov/scitech/servlets/purl/6444348>.
- [5] C.Y. Yang, X.S. Lu, W.G. Lin, X.M. Yang, J.Z. Yao, TG-FTIR Study on Corn Straw Pyrolysis-influence of Minerals, *Chem. Res. Chinese Univ.* 22 (2006) 524–532. doi:10.1016/S1005-9040(06)60155-4.
- [6] M.A. Dietenberger, L.E. Hasburgh, Wood Products: Thermal Degradation and Fire BT - Reference Module in Materials Science and Materials Engineering, in: Elsevier, 2016. doi:http://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.03338-5.
- [7] D. Ciolkosz, R. Wallace, A review of torrefaction for bioenergy feedstock production, *Biofuels, Bioprod. Biorefining*. 5 (2011) 317–329. doi:10.1002/bbb.275.
- [8] W.F. DeGroot, G.N. Richards, Influence of pyrolysis conditions and ion-exchanged catalysts on the gasification of cottonwood chars by carbon dioxide, *Fuel*. 67 (1988) 352–360. doi:http://dx.doi.org/10.1016/0016-2361(88)90318-3.
- [9] J.J. Lu, W.H. Chen, Product yields and characteristics of corncob waste under various torrefaction atmospheres, *Energies*. 7 (2014) 13–27. doi:10.3390/en7010013.
- [10] S. Zhao, Y. Luo, Y. Su, Y. Zhang, Y. Long, Experimental Investigation of the Oxidative Pyrolysis Mechanism of Pinewood on a Fixed-Bed Reactor, *Energy & Fuels*. 28 (2014) 5049–5056. doi:10.1021/ef500612q.
- [11] I.Y. Eom, J.Y. Kim, T.S. Kim, S.M. Lee, D. Choi, I.G. Choi, J.W. Choi, Effect of essential inorganic metals on primary thermal degradation of lignocellulosic biomass,

- Bioresour. Technol. 104 (2012) 687–694. doi:10.1016/j.biortech.2011.10.035.
- [12] R. Mahadevan, S. Adhikari, R. Shakya, K. Wang, D. Dayton, M. Lehrich, S.E. Taylor, Effect of Alkali and Alkaline Earth Metals on in-Situ Catalytic Fast Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass: A Microreactor Study, *Energy and Fuels*. 30 (2016) 3045–3056. doi:10.1021/acs.energyfuels.5b02984.
- [13] S.W. Banks, D.J. Nowakowski, A. V. Bridgwater, Impact of Potassium and Phosphorus in Biomass on the Properties of Fast Pyrolysis Bio-oil, *Energy & Fuels*. (2016) acs.energyfuels.6b01044. doi:10.1021/acs.energyfuels.6b01044.
- [14] A. Trendewicz, R. Evans, A. Dutta, R. Sykes, D. Carpenter, R. Braun, Evaluating the effect of potassium on cellulose pyrolysis reaction kinetics, *Biomass and Bioenergy*. 74 (2015) 15–25. doi:10.1016/j.biombioe.2015.01.001.
- [15] I.Y. Eom, K.H. Kim, J.Y. Kim, S.M. Lee, H.M. Yeo, I.G. Choi, J.W. Choi, Characterization of primary thermal degradation features of lignocellulosic biomass after removal of inorganic metals by diverse solvents, *Bioresour. Technol.* 102 (2011) 3437–3444. doi:10.1016/j.biortech.2010.10.056.
- [16] C. Yang, X. Lu, W. Lin, X. Yang, J. Yao, TG-FTIR Study on Corn Straw Pyrolysis-influence of Minerals, *Chem. Res. Chinese Univ.* 22 (2006) 524–532. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S1005-9040(06)60155-4.
- [17] F. Shafizadeh, Chemistry of Pyrolysis and Combustion of Wood, *Prog. Biomass Convers.* 3 (1982) 51–76. doi:http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-535903-0.50006-4.
- [18] M. Nishimura, S. Iwasaki, M. Horio, The role of potassium carbonate on cellulose pyrolysis, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 40 (2009) 630–637. doi:10.1016/j.jtice.2009.05.005.
- [19] P.R. Patwardhan, J.A. Satrio, R.C. Brown, B.H. Shanks, Product distribution from fast pyrolysis of glucose-based carbohydrates, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 86 (2009) 323–330. doi:10.1016/j.jaap.2009.08.007.
- [20] P.R. Patwardhan, J. a. Satrio, R.C. Brown, B.H. Shanks, Influence of inorganic salts on the primary pyrolysis products of cellulose, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 4646–4655. doi:10.1016/j.biortech.2010.01.112.
- [21] D.J. Nowakowski, J.M. Jones, R.M.D. Brydson, A.B. Ross, Potassium catalysis in the pyrolysis behaviour of short rotation willow coppice, *Fuel*. 86 (2007) 2389–2402.

- doi:10.1016/j.fuel.2007.01.026.
- [22] K. Izawa, M. Matsukura, Y. Ishizu, Curie-point pyrolysis of cellulose in the presence of potassium malate., *Agric. Biol. Chem.* 54 (1990) 957–963. doi:10.1271/bbb1961.54.957.
- [23] H. Hwang, S. Oh, T.S. Cho, I.G. Choi, J.W. Choi, Fast pyrolysis of potassium impregnated poplar wood and characterization of its influence on the formation as well as properties of pyrolytic products, *Bioresour. Technol.* 150 (2013) 359–366. doi:10.1016/j.biortech.2013.09.132.
- [24] D.J. Nowakowski, J.M. Jones, Uncatalysed and potassium-catalysed pyrolysis of the cell-wall constituents of biomass and their model compounds, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 83 (2008) 12–25. doi:10.1016/j.jaap.2008.05.007.
- [25] C. Peng, G. Zhang, J. Yue, G. Xu, Pyrolysis of lignin for phenols with alkaline additive, *Fuel Process. Technol.* 124 (2014) 212–221. doi:10.1016/j.fuproc.2014.02.025.
- [26] D.K. Shen, S. Gu, K.H. Luo, S.R. Wang, M.X. Fang, The pyrolytic degradation of wood-derived lignin from pulping process, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 6136–6146. doi:10.1016/j.biortech.2010.02.078.
- [27] J.S. Kim, Production, separation and applications of phenolic-rich bio-oil - A review, *Bioresour. Technol.* 178 (2015) 90–98. doi:10.1016/j.biortech.2014.08.121.
- [28] H. Li, Y. Qu, J. Xu, Microwave-Assisted Conversion of Lignin, in: Z. Fang, R.L. Smith Jr., X. Qi (Eds.), *Prod. Biofuels Chem. with Microw.*, Springer Netherlands, Dordrecht, 2015: pp. 61–82. doi:10.1007/978-94-017-9612-5_4.
- [29] J.L. Wen, S.L. Sun, T.Q. Yuan, F. Xu, R.C. Sun, Understanding the chemical and structural transformations of lignin macromolecule during torrefaction, *Appl. Energy.* 121 (2014) 1–9. doi:10.1016/j.apenergy.2014.02.001.
- [30] X. Du, G. Gellerstedt, J. Li, Universal fractionation of lignin-carbohydrate complexes (LCCs) from lignocellulosic biomass: An example using spruce wood, *Plant J.* 74 (2013) 328–338. doi:10.1111/tpj.12124.
- [31] F. Shafizadeh, *Pyrolysis and Combustion of Cellulosic Materials*, in: M.L. Wolfrom, R.S. Tipson (Eds.), *Academic Press*, 1968: pp. 419–474. doi:https://doi.org/10.1016/S0096-5332(08)60173-3.

- [32] D. a E. Butt, Formation of phenols from the low-temperature fast pyrolysis of Radiata pine (*Pinus radiata*) Part I. Influence of molecular oxygen, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 76 (2006) 55–59. doi:10.1016/j.jaap.2005.12.008.
- [33] D. Butt, Formation of phenols from the low-temperature fast pyrolysis of radiata pine (*Pinus radiata*): Part II. Interaction of molecular oxygen and substrate water, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 76 (2006) 48–54. doi:10.1016/j.jaap.2005.01.009.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

Les travaux menés dans cette thèse contribuent à répondre aux problématiques de production d'énergie avec la biomasse, en particulier dans des pays du sud tels que le Brésil.

L'objectif de ces travaux est de mieux comprendre l'influence du potassium contenu dans la biomasse lignocellulosique sur les produits de la torréfaction. Pour cela, l'effet de la teneur en potassium a été déterminé sur :

- la perte de masse de la biomasse et de ces constituants majoritaires lors des analyses thermogravimétriques (ATG) ;
- les rendements globaux en espèces condensables et gazeuses produites lors des expériences menées dans un réacteur à l'échelle laboratoire; et principalement
- le rendement de certaines espèces condensables.

Pour assurer une viabilité du procédé de torréfaction, ces effets ont été analysés sous atmosphère inerte d'azote et en atmosphère contenant O₂ et CO₂ pour simuler les gaz de combustion.

Pour ce faire, nous nous sommes intéressés à la torréfaction de bois sec (eucalyptus et amapaí) ainsi que du miscanthus. En ce qui concerne les paramètres du procédé, nous avons considéré, en nous appuyant sur la littérature, que :

- la torréfaction dite moyenne (235-275°C) est usuellement préférable dans la plupart des applications;
- une perte de masse entre 25 et 30% est également répandue comme un compromis entre le rendement énergétique du procédé et l'amélioration des caractéristiques de la biomasse, tels que le pouvoir calorifique et la broyabilité.

D'après ces observations, nous avons retenu une température de 275°C pour tous les essais. Afin d'analyser l'effet du K sans impact d'autres paramètres opératoires, nous avons sélectionné la perte de masse au lieu du temps de séjour retenu habituellement. Comme les analyses ATG ont montré que pour les bois, l'effet du K était déjà remarquable à 25% de perte de masse et que pour le miscanthus cet effet était plus marqué à 30%, nous avons retenu une perte de masse cible de 25% et 30% respectivement pour les bois et le miscanthus. Les expériences sur le réacteur à l'échelle laboratoire ont donc été menées à 275°C jusqu'à l'obtention d'une perte de masse de 25 ou 30%, selon la biomasse.

Analyses ATG

Les essais ATG sous azote et en présence de gaz de combustion montrent que la perte de masse augmente lorsque la teneur en K des biomasses augmente. Cela semble être dû principalement au décalage du début de la dégradation thermique de la cellulose vers des températures plus faibles, induit par la présence de K. En outre, les vitesses de réaction maximales sont bien plus élevées en présence de gaz de combustion car la biomasse subit des réactions d'oxydation en plus de la décomposition classique.

La diminution du temps de séjour et/ou la température employée apparaît comme une conséquence pratique de l'augmentation de la perte de masse promue par le K dans les futures unités industrielles de torréfaction. Cet effet est encore plus important sous atmosphère oxydante. En dernière analyse, si la teneur en K intrinsèque à la biomasse est très faible et l'ajout de K n'est pas envisageable, le temps de séjour et/ou de la température peuvent être tout de même réduits en utilisant une atmosphère oxydante, comme les gaz de combustion.

Expériences de torréfaction à l'échelle laboratoire

En règle générale, quelle que soit l'atmosphère (inerte ou gaz de combustion) et la biomasse considérée (l'eucalyptus, l'amapá ou le miscanthus), l'augmentation de la teneur en K dans la biomasse entraîne :

- une diminution du rendement total en espèces condensables ;
- une augmentation du rendement en espèces non-condensables, majoritairement CO et CO₂ dans ce cas. La décomposition de la cellulose semble contribuer aux rendements de ces gaz aux températures de torréfaction en plus de la décomposition du xylane.

Avec ou sans K, le rendement en espèces condensables en présence de gaz de combustion est supérieur à celui obtenu sous azote grâce à l'intensification de la décomposition promue par l'oxydation des biopolymères. En outre, les pics de production de CO et de CO₂ sont bien plus élevés en présence de gaz de combustion. Cependant, comme nous travaillons à une perte de masse fixe et que les temps de séjour pour l'atteindre sont bien inférieurs en présence de gaz de combustion, le rendement total de ces gaz est moins important que sous azote. Nous en concluons donc que pour une gamme de perte de masse entre 25 et 30%, en présence ou en absence de K, l'utilisation d'une atmosphère oxydante permet de réduire fortement les temps de séjour employés, diminuant indirectement le rendement en gaz.

En ce qui concerne l'effet du K sur les rendements de certains composés, quelle que soit l'atmosphère (inerte ou gaz de combustion) :

- la production d'anhydrosaccharides (levoglucosan, LAC et DGP) diminue fortement en présence de K tout en augmentant la production d'acétol pour les trois biomasses, et de glycolaldéhyde pour l'eucalyptus et le miscanthus. La rupture du cycle pyranose de la cellulose qui entraîne la formation des produits légers est favorisée en présence de K au détriment de la dépolymérisation qui produit du levoglucosan ;
- Le rendement en 2-furanmethanol augmente fortement en présence de K pour les trois biomasses tandis que la production de furfural et 5-hydroxymethylfurfural est nettement réduite. Il semble que la production de furfural est en concurrence avec celle du 2-furanmethanol ;
- l'ajout de K à la biomasse favorise la formation de syringol et guaiacol pour les trois biomasses étudiées. Le K semble favoriser la rupture des liaisons intermoléculaires de la lignine, facilitant sa dépolymérisation ;
- L'effet du K sur la production d'isoeugénol et d'eugénol est non concluant.

L'effet du K sur les rendements des espèces condensables lors de la torréfaction de la biomasse est démontré quelle que soit la nature de l'atmosphère. De plus, dans les conditions testées, l'oxygène présent dans l'atmosphère intensifie, dans une mesure plus ou moins grande, la tendance imposée par le K.

Dans les conditions de notre étude, nous concluons que :

- pour favoriser la production d'**anhydrosaccharides** ou de **furfural**, il faut privilégier des biomasses ayant de faibles teneurs en K ou encore les déminéraliser. L'atmosphère oxydante favorise encore plus les rendements de ces composés quand il s'agit de bois ;
- pour favoriser la production d'**acétol** ou de **glycolaldéhyde**, il faut privilégier les biomasses ayant du K ou encore l'ajouter à la biomasse. L'augmentation est légèrement plus importante sous atmosphère oxydante ;
- pour favoriser fortement la formation de 2-furanmethanol (**alcool furfurylique**), il faut sélectionner une biomasse ayant une certaine quantité de K. La production est fortement intensifiée sous atmosphère oxydante ;
- pour favoriser la formation de **syringol** et de **guaiacol**, il faut privilégier les biomasses ayant du K dans sa composition ou l'ajouter à la biomasse. Pour les bois, les rendements sont encore favorisés sous atmosphère oxydante ;

- pour favoriser la production de **vanilline** et de **syringaldéhyde**, il faut privilégier les biomasses ayant de faibles teneurs en K ou encore les déminéraliser. La production sera fortement intensifiée sous atmosphère oxydante, quelle que soit la biomasse.

Enfin, soulignons que de faibles quantités de K dans la biomasse diminuent le temps de séjour pour l'obtention d'une perte de masse cible, favorisant simultanément la formation de composés à haute valeur ajoutée tels que le **guaiacol**, le **syringol** et l'**alcool furfurylique**, surtout en présence de gaz de combustion. D'autres composés à haute valeur ajoutée comme la **vanilline** et le **syringaldéhyde** sont fortement favorisés lors de la torréfaction de la biomasse déminéralisée en présence de gaz de combustion.

Perspectives

Pour la suite de ce travail, il serait pertinent de :

- tester d'autres biomasses, notamment des bois résineux, qui n'ont pas été étudiés dans cette thèse, car la composition des hémicelluloses dans ces biomasses est très différente des feuillus ;
- réaliser des expériences de torréfaction avec des mélanges de biomasses ayant différentes teneurs en potassium et vérifier si les tendances observées se confirment. Cela peut représenter une solution peu coûteuse pour produire une matière première enrichie en K ;
- étudier l'effet du K sur la torréfaction hors régime chimique, et donc plus proches des conditions industrielles. Des pistes dans la littérature montrent que les rendements de certains composés issus de la lignine en présence d'oxygène peuvent être modifiés selon la masse initiale de biomasse.

Annexes

Annexes

Les rendements des espèces condensables pour les expériences de torréfaction de l'eucalyptus, de l'amapaí et du miscanthus (déminéralisés et imprégnés) sous azote sont détaillés dans les tableaux A.1, A.2 et A.3.

Les rendements des espèces condensables pour les expériences de torréfaction de l'amapaí et du miscanthus (déminéralisés et imprégnés) en présence des gaz de combustion sont détaillés dans les tableaux A.4 et A.5.

Tableau 0.1. Rendement (mg/g biomasse) des espèces condensables majeures pour les essais de torréfaction de l'eucalyptus (déménalisé et imprégné) à l'échelle laboratoire sous azote.

Type d'échantillon →	Eucalyptus							
	Dém.		0,003 M		0,006 M		0,009 M	
K % en masse →	0,009		0,149		0,253		0,387	
Rendement (mg/g de biomasse)	Moyenne	Ecart (±)	Moyenne	Ecart (±)	Moyenne	Ecart (±)	Moyenne	Ecart (±)
Formaldehyde	6,62	0,51	2,38	0,13	2,17	0,05	1,91	0,03
Acetaldehyde	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Methanol	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-
Acide_formique	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Glycolaldehyde_dimer	1,89	0,14	3,33	0,13	2,99	0,08	2,90	0,17
Acide_acetique	16,56	0,84	12,48	0,23	14,70	0,37	16,44	0,29
1-hydroxy-2-propanone (acétol)	<LQ	-	0,86	0,06	1,16	0,04	1,60	0,01
Acide_propionique	<LQ	-	<LQ	-	1,01	0,02	1,13	0,01
1-hydroxy-2-butanone	<LQ	-	1,39	0,04	1,75	0,06	1,98	0,10
Ethylene_glycol	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-
2-cyclopenten-1-one	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,00	0,03	0,00
Furfural	3,48	0,18	1,02	0,06	0,83	0,02	0,75	0,01
2-furanmethanol	0,45	0,06	2,59	0,08	2,71	0,07	2,74	0,07
1-acetyloxy-2-propanone	0,05	0,00	0,08	0,02	0,13	0,01	0,14	0,00
2-furancarboxaldehyde-...	0,22	0,03	0,13	0,01	0,11	0,00	0,09	0,00
2(5H)Furanone	0,13	0,02	0,35	0,01	0,28	0,00	0,25	0,00
3-methyl-1,2-cyclopent...	0,39	0,03	0,26	0,01	0,26	0,01	0,28	0,01
Phenol	<LQ	-	0,02	0,00	0,02	0,00	0,03	0,00
Phenol-2-methoxy (guaiacol)	0,29	0,03	0,32	0,01	0,36	0,01	0,43	0,01
Phenol-2-methoxy-4-methyl	0,14	0,01	0,12	0,01	0,08	0,00	0,08	0,00
LAC ¹	0,53	0,04	0,15	0,00	0,11	0,00	0,11	0,00
DGP ²	0,80	0,06	0,21	0,01	0,14	0,01	0,13	0,00
2-methoxy-4-vinylphenol (4-vinylguaiacol)	1,64	0,12	2,85	0,13	2,43	0,09	2,62	0,01
Eugenol	0,08	0,00	0,09	0,00	0,08	0,00	0,08	0,00
5-hydroxymethylfurfural	1,42	0,05	0,66	0,01	0,35	0,02	0,22	0,01
2,6-dimethoxyphenol (syringol)	0,63	0,04	2,01	0,10	2,03	0,09	2,48	0,03
Isoeugenol	1,34	0,09	1,81	0,11	1,44	0,06	1,47	0,01
Vanillin	0,24	0,02	0,26	0,02	0,22	0,01	0,24	0,00
Hydroquinone	0,02	0,00	0,06	0,00	0,06	0,00	0,08	0,00
Apocynin	0,16	0,02	0,12	0,01	0,10	0,00	0,10	0,00
Guaiacylacetone	0,38	0,05	0,33	0,02	0,32	0,01	0,36	0,00
Levoglucozan	3,48	0,26	0,28	0,02	0,15	0,01	0,10	0,00
Syringaldehyde	0,88	0,09	0,92	0,01	0,82	0,03	0,79	0,02

¹1-hydroxy-(1R)-3,6-dioxabicyclo[3.2.1]octan-2-one. ²1,4:3,6-dianhydro- α -D-glucopyranose

<LQ = inférieur à la limite de quantification

Tableau 0.2. Rendement (mg/g biomasse) des espèces condensables majeures pour les essais de torréfaction de l'amapáí (déminéralisé et imprégné) à l'échelle laboratoire sous azote.

Type d'échantillon →	Amapáí							
	Dém.		0,003 M		0,006 M		0,009 M	
K % en masse →	0,011		0,229		0,314		0,527	
Rendement (mg/g de biomasse)	Moyenne	Ecart (±)	Moyenne	Ecart (±)	Moyenne	Ecart (±)	Moyenne	Ecart (±)
Formaldehyde	7,48	0,15	2,39	0,26	2,14	0,09	1,68	0,07
Acetaldehyde	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Methanol	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-
Acide_formique	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Glycolaldehyde_dimer	3,61	0,18	2,96	0,13	3,12	0,17	2,75	0,13
Acide_acetique	15,32	0,14	11,14	0,72	14,08	0,59	13,48	0,69
1-hydroxy-2-propanone (acétol)	0,59	0,05	1,62	0,06	2,08	0,04	2,07	0,03
Acide_propionique	0,00	0,00	0,95	0,02	1,04	0,04	1,03	0,01
1-hydroxy-2-butanone	<LQ	-	1,34	0,12	1,58	0,14	1,72	0,01
Ethylene_glycol	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-	<LQ	-
2-cyclopenten-1-one	0,02	0,00	0,02	0,00	0,03	0,00	0,03	0,00
Furfural	2,60	0,00	0,61	0,02	0,63	0,01	0,52	0,01
2-furanmethanol	0,71	0,04	2,17	0,19	2,42	0,03	2,19	0,02
1-acetyloxy-2-propanone	0,10	0,01	0,11	0,01	0,12	0,00	0,12	0,00
2-furancarboxaldehyde-...	0,21	0,01	0,06	0,00	0,05	0,00	0,04	0,00
2(5H)Furanone	0,22	0,01	0,25	0,02	0,27	0,02	0,24	0,00
3-methyl-1,2-cyclopent...	0,39	0,02	0,27	0,01	0,30	0,02	0,30	0,01
Phenol	0,09	0,01	0,07	0,01	0,10	0,01	0,10	0,00
Phenol-2-methoxy (guaiacol)	0,24	0,00	0,47	0,04	0,60	0,03	0,60	0,00
Phenol-2-methoxy-4-methyl	0,28	0,01	0,14	0,01	0,13	0,01	0,11	0,00
LAC ¹	1,92	0,07	0,18	0,00	0,15	0,01	0,13	0,00
DGP ²	0,96	0,04	0,20	0,00	0,19	0,01	0,17	0,00
2-methoxy-4-vinylphenol (4-vinylguaiacol)	2,61	0,12	3,26	0,15	3,33	0,14	3,11	0,17
Eugenol	0,17	0,01	0,13	0,01	0,12	0,01	0,10	0,01
5-hydroxymethylfurfural	1,65	0,07	0,21	0,01	0,18	0,01	0,14	0,00
2,6-dimethoxyphenol (syringol)	0,29	0,02	0,63	0,03	0,67	0,03	0,70	0,03
Isoeugenol	3,15	0,12	2,17	0,14	2,00	0,11	1,62	0,14
Vanillin	0,66	0,01	0,42	0,03	0,54	0,04	0,52	0,04
Hydroquinone	0,11	0,01	0,18	0,00	0,27	0,01	0,28	0,01
Apocynin	0,34	0,03	0,14	0,00	0,17	0,00	0,17	0,01
Guaiacylacetone	0,56	0,01	0,61	0,04	0,69	0,03	0,70	0,01
Levoglucozan	2,89	0,11	0,17	0,00	0,13	0,00	0,10	0,00
Syringaldehyde	0,29	0,02	0,18	0,01	0,19	0,01	0,19	0,01
Acetosyringone	0,33	0,02	0,15	0,01	0,15	0,01	0,16	0,01

¹1-hydroxy-(1R)-3,6-dioxabicyclo[3.2.1]octan-2-one. ² 1,4:3,6-dianhydro- α -D-glucopyranose

<LQ = inférieur à la limite de quantification

Tableau 0.3. Rendement (mg/g biomasse) des espèces condensables majeures pour les essais de torréfaction du miscanthus (déménalisé et imprégné) à l'échelle laboratoire sous azote.

Type d'échantillon →	Miscanthus							
	Dém.		0,003 M		0,006 M		0,009 M	
K % en masse →	0,017		0,182		0,280		0,403	
Rendement (mg/g de biomasse)	Moyenne	Ecart (±)	Moyenne	Ecart (±)	Moyenne	Ecart (±)	Moyenne	Ecart (±)
Formaldehyde	3,42	0,21	1,47	0,00	1,32	0,01	1,01	0,03
Acetaldehyde	1,56	0,15	0,80	0,05	0,84	0,11	0,80	0,02
Methanol	3,10	0,44	2,74	0,06	3,21	0,01	2,88	0,00
Acide_formique	1,02	1,02	3,34	0,12	2,66	0,02	0,00	0,00
Glycolaldehyde_dimer	7,44	0,45	8,74	0,22	8,47	0,20	6,94	0,44
Acide_acetique	21,03	0,83	18,13	0,01	20,87	0,56	19,69	0,49
1-hydroxy-2-propanone (acetol)	1,55	0,02	3,24	0,01	4,72	0,13	4,73	0,04
Acide_propionique	<LQ	-	1,24	0,02	1,44	0,06	1,66	0,10
1-hydroxy-2-butanone	<LQ	-	2,71	0,04	3,38	0,12	3,42	0,06
Ethylene_glycol	<LQ	-	0,85	0,00	1,01	0,01	1,00	0,00
2-cyclopenten-1-one	0,00	0,00	0,06	0,00	0,08	0,00	0,09	0,00
Furfural	9,87	0,49	1,30	0,00	1,22	0,01	1,06	0,02
2-furanmethanol	1,20	0,00	7,49	0,09	7,50	0,31	6,16	0,36
1-acetyloxy-2-propanone	0,38	0,02	0,52	0,01	0,57	0,00	0,52	0,01
2-furancarboxaldehyde-...	0,21	0,01	0,05	0,00	0,05	0,00	0,02	0,02
2(5H)Furanone	0,47	0,01	0,74	0,00	0,69	0,02	0,49	0,01
3-methyl-1,2-cyclopent...	0,65	0,03	0,46	0,00	0,54	0,00	0,52	0,01
Phenol	0,12	0,00	0,23	0,00	0,29	0,00	0,30	0,01
Phenol-2-methoxy (guaiacol)	0,21	0,01	0,53	0,00	0,70	0,01	0,69	0,02
Phenol-2-methoxy-4-methyl	0,15	0,00	0,13	0,00	0,13	0,00	0,11	0,00
LAC ¹	4,31	0,18	0,58	0,00	0,68	0,02	0,59	0,00
DGP ²	2,30	0,00	0,37	0,00	0,41	0,01	0,34	0,01
2-methoxy-4-vinylphenol (4-vinylguaiacol)	5,52	0,01	5,86	0,03	5,67	0,07	5,34	0,06
Eugenol	0,09	0,00	0,09	0,00	0,08	0,00	0,07	0,00
5-hydroxymethylfurfural	1,84	0,00	0,32	0,00	0,21	0,01	0,12	0,00
2,6-dimethoxyphenol (syringol)	0,41	0,02	0,92	0,01	1,18	0,03	1,24	0,03
Isoeugenol	1,20	0,06	1,21	0,08	1,13	0,01	0,88	0,02
Vanillin	0,57	0,02	0,52	0,00	0,57	0,00	0,51	0,01
Hydroquinone	<LQ	-	0,28	0,01	0,17	0,17	<LQ	-
Apocynin	0,24	0,01	0,16	0,00	0,17	0,00	0,15	0,00
Guaiacylacetone	0,40	0,01	0,34	0,00	0,37	0,00	0,38	0,01
Levoglucozan	5,53	0,22	0,60	0,01	0,44	0,02	0,25	0,00
Syringaldehyde	0,43	0,01	0,37	0,00	0,40	0,02	0,35	0,01
Acetosyringone	0,40	0,02	0,30	0,00	0,33	0,01	0,31	0,01

¹1-hydroxy-(1R)-3,6-dioxabicyclo[3.2.1]octan-2-one. ² 1,4:3,6-dianhydro- α -D-glucopyranose

<LQ = inférieur à la limite de quantification

Tableau 0.4. Rendement (mg/g biomasse) des espèces condensables majeures pour les essais de torréfaction de l'amapá (déminéralisé et imprégné) à l'échelle laboratoire en présence de gaz de combustion.

Type d'échantillon →	Amapá							
	Dém.		0,003 M		0,006 M		0,009 M	
K % en masse →	0,011		0,229		0,314		0,527	
Rendement (mg/g de biomasse)	Moyenne	Ecart (±)	Moyenne	Ecart (±)	Moyenne	Ecart (±)	Moyenne	Ecart (±)
Formaldehyde	6,59	0,37	2,80	0,02	1,52	0,11	1,37	0,13
Acetaldehyde	1,08	0,00	0,89	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00
Methanol	3,73	0,44	3,68	0,07	2,50	0,11	2,94	0,14
Acide_formique	0,83	0,83	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Glycolaldehyde_dimer	1,64	0,14	3,57	0,06	2,71	0,33	2,68	0,25
Acide_acetique	16,14	1,42	15,15	0,29	11,96	1,04	12,64	0,51
1-hydroxy-2-propanone (acétol)	0,00	0,00	1,66	0,03	1,77	0,09	1,95	0,08
Acide_propionique	0,00	0,00	0,99	0,02	0,83	0,06	0,88	0,00
1-hydroxy-2-butanone	0,00	0,00	0,89	0,02	0,76	0,10	0,80	0,01
Ethylene_glycol	0,00	0,00	0,41	0,01	0,40	0,06	0,47	0,02
2-cyclopenten-1-one	0,00	0,00	0,05	0,00	0,05	0,01	0,03	0,03
Furfural	5,95	0,37	0,96	0,02	0,65	0,03	0,63	0,01
2-furanmethanol	0,26	0,02	8,76	0,20	7,58	0,35	7,68	0,02
1-acetyloxy-2-propanone	0,04	0,00	0,05	0,00	0,05	0,01	0,05	0,01
2-hydroxy-2-cyclopente...	0,29	0,02	0,70	0,02	0,55	0,05	0,55	0,04
2-furancarboxaldehyde-...	0,19	0,03	0,08	0,00	0,05	0,00	0,04	0,00
2(5H)Furanone	0,38	0,02	0,71	0,01	0,49	0,04	0,44	0,01
3-methyl-1,2-cyclopent...	0,80	0,02	0,29	0,01	0,28	0,02	0,31	0,02
Phenol	0,08	0,01	0,08	0,00	0,10	0,01	0,10	0,00
Phenol-2-methoxy (guaiacol)	0,26	0,02	0,65	0,00	0,69	0,05	0,76	0,03
Phenol-2-methoxy-4-methyl	0,30	0,02	0,18	0,01	0,16	0,01	0,16	0,01
LAC ¹	3,09	0,12	0,67	0,02	0,59	0,02	0,66	0,04
DGP ²	1,94	0,13	0,25	0,02	0,20	0,01	0,21	0,02
2-methoxy-4-vinylphenol (4-vinylguaiacol)	1,25	0,05	1,73	0,04	1,61	0,07	1,69	0,07
Eugenol	0,11	0,00	0,13	0,00	0,11	0,00	0,10	0,00
5-hydroxymethylfurfural	1,77	0,08	0,51	0,00	0,27	0,00	0,20	0,00
2,6-dimethoxyphenol (syringol)	0,37	0,02	0,89	0,04	0,90	0,04	1,01	0,03
Catechol	0,00	0,00	0,76	0,00	0,71	0,02	0,74	0,00
Isoeugenol	1,59	0,07	1,85	0,06	1,62	0,04	1,54	0,03
Vanillin	2,37	0,08	1,06	0,01	0,87	0,02	0,84	0,02
Hydroquinone	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Apocynin	0,12	0,00	0,26	0,01	0,23	0,01	0,24	0,00
Guaiacylacetone	0,53	0,02	0,61	0,02	0,61	0,02	0,68	0,01
Levoglucosan	5,03	0,13	0,42	0,01	0,21	0,02	0,18	0,01
Syringaldehyde	1,52	0,04	0,72	0,00	0,53	0,01	0,52	0,01
Acetosyringone	0,52	0,01	0,27	0,01	0,21	0,01	0,22	0,01

¹1-hydroxy-(1R)-3,6-dioxabicyclo[3.2.1]octan-2-one. ² 1,4:3,6-dianhydro- α -D-glucopyranose

Tableau 0.5. Rendement (mg/g biomasse) des espèces condensables majeures pour les essais de torréfaction du miscanthus (déminéralisé et imprégné) à l'échelle laboratoire en présence de gaz de combustion.

Type d'échantillon →	Amapaí							
	Dém.		0.003 M		0.006 M		0.009 M	
K % en masse →	0,011		0,229		0,314		0,527	
Rendement (mg/g de biomasse)	Moyenne	Ecart (±)	Moyenne	Ecart (±)	Moyenne	Ecart (±)	Moyenne	Ecart (±)
Formaldehyde	3,21	0,11	1,70	0,15	1,40	0,18	1,07	0,05
Acetaldehyde	1,66	0,02	1,28	0,09	1,11	0,10	1,08	0,16
Methanol	3,31	0,24	2,87	0,26	3,01	0,29	2,86	0,19
Acide_formique	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Glycolaldehyde_dimer	3,98	0,02	5,31	0,35	5,31	0,44	5,02	0,30
Acide_acetique	20,68	0,49	19,53	0,47	18,29	1,20	14,80	1,35
1-hydroxy-2-propanone (acétol)	<LQ	-	2,24	0,11	2,74	0,07	3,08	0,13
Acide_propionique	<LQ	-	1,36	0,02	1,52	0,09	1,47	0,10
1-hydroxy-2-butanone	<LQ	-	1,74	0,01	2,15	0,04	2,03	0,14
Ethylene_glycol	<LQ	-	0,69	0,02	0,80	0,04	0,82	0,00
2-cyclopenten-1-one	<LQ	-	0,06	0,01	0,07	0,01	0,07	0,01
Furfural	10,55	0,11	1,78	0,07	1,27	0,13	0,90	0,05
2-furanmethanol	0,37	0,01	7,57	0,33	9,53	0,85	7,98	0,70
1-acetyloxy-2-propanone	0,15	0,00	0,42	0,01	0,43	0,03	0,07	0,01
2-hydroxy-2-cyclopente...	0,41	0,01	0,81	0,07	0,86	0,14	0,83	0,09
2-furancarboxaldehyde-...	0,24	0,00	0,11	0,02	0,07	0,02	0,05	0,01
2(5H)Furanone	0,47	0,00	0,78	0,05	0,69	0,09	0,58	0,04
3-methyl-1,2-cyclopent...	1,04	0,00	0,43	0,03	0,39	0,05	0,39	0,04
Phenol	0,09	0,00	0,18	0,00	0,20	0,02	0,20	0,01
Phenol-2-methoxy (guaiacol)	0,16	0,00	0,48	0,01	0,56	0,05	0,54	0,03
Phenol-2-methoxy-4-methyl	0,11	0,00	0,11	0,01	0,11	0,01	0,10	0,01
LAC ¹	3,61	0,08	0,63	0,03	0,62	0,08	0,58	0,04
DGP ²	2,97	0,08	0,61	0,09	0,38	0,09	0,39	0,08
2-methoxy-4-vinylphenol (4-vinylguaiacol)	2,79	0,02	3,92	0,13	4,44	0,16	3,57	0,21
Eugenol	0,06	0,00	0,07	0,00	0,06	0,00	0,05	0,00
5-hydroxymethylfurfural	1,75	0,03	0,75	0,00	0,39	0,04	0,24	0,01
2,6-dimethoxyphenol (syringol)	0,32	0,00	0,89	0,03	1,01	0,09	1,06	0,05
Catechol	0,00	0,00	0,00	0,00	0,44	0,44	0,44	0,44
Isoeugenol	0,56	0,01	0,82	0,02	0,74	0,01	0,60	0,02
Vanillin	1,36	0,02	0,86	0,00	0,79	0,02	0,65	0,01
Hydroquinone	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Apocynin	0,35	0,00	0,20	0,00	0,18	0,02	0,16	0,01
3,5-dimethoxy-acetophe...	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Guaiacylacetone	0,31	0,00	0,32	0,00	0,35	0,03	0,31	0,01
Levoglucozan	3,60	0,01	0,76	0,05	0,45	0,09	0,34	0,06
Syringaldehyde	1,22	0,01	0,74	0,00	0,69	0,07	0,55	0,01
Acetosyringone	0,44	0,00	0,31	0,01	0,30	0,03	0,26	0,00

¹ 1-hydroxy-(1R)-3,6-dioxabicyclo[3.2.1]octan-2-one. ² 1,4:3,6-dianhydro- α -D-glucopyranose. <LQ = inférieur à la limite de quantification.